

Titre: Ingénierie optique et mécanique de cavités Fabry-Perot
Title: microfabriquées par gravure anisotrope pour des applications de capteurs de gaz

Auteur: Régis Guertin
Author:

Date: 2026

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Guertin, R. (2026). Ingénierie optique et mécanique de cavités Fabry-Perot
Citation: microfabriquées par gravure anisotrope pour des applications de capteurs de gaz
[Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/76623/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie:
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/76623/>

Directeurs de recherche: Yves-Alain Peter
Advisors:

Programme: génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Ingénierie optique et mécanique de cavités Fabry-Perot microfabriquées par
gravure anisotrope pour des applications de capteurs de gaz**

RÉGIS GUERTIN

Département de génie physique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
Génie physique

Mai 2026

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Ingénierie optique et mécanique de cavités Fabry-Perot microfabriquées par
gravure anisotrope pour des applications de capteurs de gaz**

présentée par **Régis GUERTIN**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Ludvik MARTINU, président

Yves-Alain PETER, membre et directeur de recherche

Sébastien LORANGER, membre

Raphael ST-GELAIS, membre externe

DÉDICACE

*À Fannie, qui m'a soutenu tout au long de ce parcours
Et à Kyara, qui m'a encouragé en dormant*

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d’abord à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Yves-Alain Peter. Je le remercie pour la confiance et l’autonomie qu’il m’a accordées au cours de ces années, depuis mon stage du baccalauréat jusqu’à la réalisation de ce doctorat. Je lui suis également reconnaissant pour ses précieux conseils scientifiques et pour les passions sportives partagées, qui ont contribué à rendre ce parcours particulièrement enrichissant.

Je tiens également à souligner l’aide indispensable de Yves Drolet, dont le soutien technique et l’expertise généreusement partagés ont constitué des piliers importants de mes travaux. Mes remerciements s’adressent également au personnel du Laboratoire de Microfabrication, incluant Marie-Hélène Bernier, Christophe Clément, André Hoang-Gaona et Alexandre Peron. Sans leur contribution, le travail en salle blanche n’aurait pas pu être réalisé avec un tel niveau de qualité.

J’adresse également mes remerciements à mes collègues et amis de longue date, Cédric Lemieux-Leduc et Marc-Antoine Bianki. Ayant partagé l’ensemble de mon parcours universitaire à leurs côtés, leur soutien constant a constitué une source de motivation précieuse. Je tiens aussi à souligner la collaboration étroite et fructueuse avec Marc-Antoine, tant dans le cadre des projets de Technopreneur que lors des campagnes de mesures réalisées dans les fermes.

Le laboratoire a été bien plus qu’un simple espace de travail grâce à mes collègues actuels, Salvador Poveda Hospital, Nicole Tebchrany, Nicolas Malo, Thomas Grenon, Louis-Frédéric Racicot, Richard Bienvenu Bomba et Vincent Girouard ainsi qu’à mes anciens collègues, Antoine Leblanc-Hotte, Thomas Lapointe, Thomas Lacasse et Ahmed Sami Bahgat Abdelaziz. Je les remercie pour les discussions stimulantes et la camaraderie qui ont contribué à rendre ces années particulièrement enrichissantes.

J’aimerais aussi souligner le travail important réalisé par Ali Khurshidi, Marek Pinard, Laure Sène, Suhas Kottigegollahalli-Sreenivas, Océane Figueroa, Thomas Blais et Zoë Newman-Gougeon pour leurs contributions significatives au projet.

Je remercie Polytechnique Montréal pour son écosystème de recherche de pointe et son cadre éducatif stimulant, favorisant le dépassement de soi. Ma gratitude va également aux gouvernements du Québec et du Canada pour le soutien financier qui a rendu cette recherche possible.

Au-delà de l’aspect académique, l’aboutissement de cette thèse doit énormément au soutien

indéfectible de ma famille et de mes amis. Merci d'avoir été là, même lorsque vous vous demandiez avec humour pourquoi il me restait toujours deux ans avant la fin. Un immense merci à monoureuse, Fannie, pour son soutien inconditionnel tout au long de cette aventure, ainsi qu'à Kyara, mon chat, qui a assuré une supervision morphéenne constante durant mes longues heures de rédaction.

RÉSUMÉ

Malgré les avancées technologiques majeures ayant permis de reproduire artificiellement la plupart des sens humains, l'odorat demeure difficile à égaler en raison de la complexité et de la multidimensionnalité des signatures chimiques. Les systèmes olfactifs biologiques se distinguent par leur grande sensibilité et leur sélectivité collective, constituant une source d'inspiration pour le développement de nez artificiels. Dans ce contexte, l'utilisation de matrices de polymères à sensibilité croisée gonflants suite à une exposition à des gaz représentent une approche prometteuse pour la détection de composés volatils, grâce à leur versatilité chimique.

Cette thèse vise à augmenter les performances des capteurs artificiels et atteindre le niveau des systèmes biologiques par l'ingénierie optique et mécanique de cavités Fabry-Perot microfabriquées dans le silicium fonctionnalisées par des polymères. Les dispositifs développés exploitent le gonflement mécanique d'un polymère confiné dans un micro-canal, dont la déformation induit un déplacement spectral mesurable de la résonance optique. L'objectif central consiste à optimiser l'architecture du système afin d'accroître significativement la sensibilité, tout en conservant une plateforme intégrable et compatible avec une fabrication à faible coût.

La première contribution porte sur le développement d'un procédé de fabrication basé sur la gravure anisotrope humide du silicium (110) au TMAH, permettant l'obtention de miroirs verticaux naturellement parallèles grâce aux plans cristallins. Cette approche assure un alignement optique intrinsèque et une faible rugosité de surface, conduisant à des facteurs de qualité atteignant 2×10^3 . Une étude complémentaire met en évidence l'influence critique des traitements thermiques et de la concentration d'oxygène du substrat sur la rugosité des parois et, par conséquent, sur les performances optiques.

Afin d'évaluer expérimentalement la plateforme développée, les capteurs ont été déployés sous forme de matrices et fonctionnalisés à l'aide de cinq polymères distincts, dont le PDMS, le PEVA et le PHMB. Des mesures ont été réalisées notamment pour l'alcool isopropylique, l'humidité et le CO_2 . Ces essais ont confirmé la faisabilité du concept et la versatilité de la fonctionnalisation. Toutefois, l'étude de la réponse thermique a mis en évidence une contribution non négligeable de la sensibilité intrinsèque des polymères à la température. Plus encore, les résultats ont révélé une sensibilité aux gaz encore insuffisante pour approcher les performances des systèmes olfactifs biologiques, indiquant la nécessité d'accroître la réponse du dispositif de trois à quatre ordres de grandeur. Ces observations ont motivé une optimisation approfondie de l'architecture, tant sur le plan optique que mécanique.

La seconde contribution concerne l'ingénierie optique du dispositif. L'introduction d'une configuration à cavité externe permet de découpler physiquement le canal polymère de la cavité résonante, brisant le lien direct entre gonflement et longueur de la cavité optique. Cette architecture permet alors l'utilisation de cavités plus courtes, augmentant la sensibilité tout en éliminant les contraintes de transparence imposées aux polymères. Expérimentalement, cette approche a permis de doubler la sensibilité, avec un potentiel d'amélioration d'un ordre de grandeur supplémentaire.

La troisième contribution repose sur une analyse mécanique approfondie reliant les propriétés élastiques des polymères et la géométrie des micro-canaux à la sensibilité globale du capteur. L'analyse des interfaces polymère-silicium glissantes et liées met en évidence un plafonnement de la sensibilité associé à l'augmentation de la longueur du canal. Ces travaux ont conduit à la conception d'une architecture innovante à micro-canaux partitionnés maximisant le déplacement du miroir. Ces optimisations mécaniques permettent une augmentation de la sensibilité du capteur d'un facteur deux à trois. Par ailleurs, cette architecture ouvre la voie à des dispositifs intrinsèquement compensés en température par l'utilisation de polymères aux propriétés thermomécaniques complémentaires.

Dans son ensemble, cette thèse propose une approche multidisciplinaire intégrant procédés de microfabrication, modélisation optique et mécanique, et validation expérimentale pour augmenter la sensibilité d'un nez optique sur puce de silicium. Bien qu'une amélioration supplémentaire puisse être obtenue par l'optimisation chimique des polymères afin d'accroître leur affinité spécifique aux analytes, les avancées présentées réduisent significativement l'écart avec les performances des systèmes olfactifs biologiques. Ces travaux établissent ainsi les fondations d'une nouvelle génération de nez artificiels intégrés et hautement sensibles, adaptés à la détection de traces et à l'analyse de mélanges gazeux complexes dans des environnements réels.

ABSTRACT

Despite major technological advances that have made it possible to artificially reproduce most human senses, olfaction remains difficult to match due to the complexity and multidimensionality of chemical signatures. Biological olfactory systems are distinguished by their high sensitivity and collective selectivity, constituting a source of inspiration for the development of artificial noses. In this context, the use of cross-sensitive polymer matrices that swell upon exposure to gases represents a promising approach for the detection of volatile compounds, thanks to their chemical versatility.

This thesis aims to increase the performance of artificial sensors and to reach the level of biological systems through the optical and mechanical engineering of Fabry-Perot cavities microfabricated in silicon and functionalized with polymers. The developed devices exploit the mechanical swelling of a polymer confined within a micro-channel, whose deformation induces a measurable spectral shift of the optical resonance. The central objective is to optimize the system architecture in order to significantly increase sensitivity, while maintaining a platform that is integrable and compatible with low-cost fabrication.

The first contribution concerns the development of a fabrication process based on the anisotropic wet etching of silicon (110) in TMAH, enabling the formation of naturally parallel vertical mirrors thanks to the crystalline planes. This approach ensures intrinsic optical alignment and low surface roughness, leading to quality factors reaching 2×10^3 . A complementary study highlights the critical influence of thermal treatments and the oxygen concentration of the substrate on the wall roughness and, consequently, on the optical performances.

The second contribution concerns the optical engineering of the device. The introduction of an external cavity configuration makes it possible to physically decouple the polymer channel from the resonant cavity, breaking the direct link between swelling and the optical cavity length. This architecture then allows the use of shorter cavities, increasing sensitivity while eliminating the transparency constraints imposed on the polymers. Experimentally, this approach enabled a doubling of the sensitivity, with the potential for an additional order-of-magnitude improvement.

The third contribution relies on an in-depth mechanical analysis linking the elastic properties of the polymers and the geometry of the micro-channels to the overall sensitivity of the sensor. The analysis of sliding and bonded polymer-silicon interfaces highlights a saturation of sensitivity associated with increasing channel length. This work led to the design of an innovative architecture with partitioned micro-channels maximizing mirror displacement.

These mechanical optimizations enable an increase in sensor sensitivity by a factor of two to three. Furthermore, this architecture opens the way to intrinsically temperature-compensated devices through the use of polymers with complementary thermomechanical properties.

Overall, this thesis proposes a multidisciplinary approach integrating microfabrication processes, optical and mechanical modeling, and experimental validation to increase the sensitivity of an on-chip artificial nose. Although further improvement could be achieved through the chemical optimization of polymers in order to increase their specific affinity for analytes, the advances presented significantly reduce the gap with the performance of biological olfactory systems. This work thus establishes the foundations of a new generation of integrated and highly sensitive artificial noses, suited for trace detection and the analysis of complex gaseous mixtures in real environments.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xvi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxii
LISTE DES ANNEXES	xxiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte	1
1.2 Définition du problème et motivations	3
1.3 Objectifs de la thèse	4
1.4 Structure de la thèse et contributions originales	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	7
2.1 Introduction	7
2.2 Appareil olfactif biologique	8
2.3 Principes de transduction pour la détection des gaz	11
2.3.1 Introduction	11
2.3.2 Dispositifs électriques	13
2.3.3 Dispositifs mécaniques	18
2.3.4 Dispositifs optiques	21
2.3.5 Sommaire des techniques de transduction	27
2.4 Usinage du silicium pour une fabrication de cavités Fabry-Perot	29
2.4.1 Fabrication de miroirs verticaux	29
2.4.2 Gravure anisotrope liquide	30

2.5	Conclusion	32
CHAPITRE 3 PROPRIÉTÉS DES CAVITÉS FABRY-PEROT		34
3.1	Condition de résonances	34
3.2	Onde plane	35
3.3	Méthode matricielle	37
3.4	Optique ondulatoire avec faisceau gaussien	38
3.5	Rugosité de surface	39
3.6	Stabilité des cavités Fabry-Perot	40
3.7	Modélisation de la réponse optique et des mécanismes de transduction	41
CHAPITRE 4 PROCÉDÉ DE FABRICATION ET MÉTHODES DE CARACTÉRI- SATION		45
4.1	Procédé de fabrication	45
4.1.1	Introduction	45
4.1.2	Méthodes de formation de l'oxyde de silicium	46
4.1.3	Lithographie	47
4.1.4	RIE	47
4.1.5	Gravure anisotrope liquide au TMAH	48
4.1.6	Évaporation par faisceau d'électrons	56
4.2	Montage expérimental	57
4.2.1	Détection optique	57
4.2.2	Montage d'injection de gaz	58
CHAPITRE 5 ARTICLE 1 - HIGH-PERFORMANCE, LOW-COST ON-CHIP FABRY- PEROT INTERFEROMETER WITH MICROFLUIDIC CHANNEL USING SINGLE ANISOTROPIC WET ETCHING		62
5.1	Authors and affiliations	62
5.2	Abstract	63
5.3	Introduction	63
5.4	Fabrication	64
5.4.1	Design on Silicon (110)	64
5.4.2	Process flow	66
5.5	Optical characterisation of the assembled device	67
5.6	Conclusion	69
5.7	Information supplémentaires : Influence du substrat et du masque sur la qualité optique des cavités	71

5.8	Information supplémentaires : Comparaison de la finesse des dispositifs avec la littérature	74
CHAPITRE 6 RÉSUMÉ DES CONTRIBUTIONS EXPÉRIMENTALES SUR LES CAVITÉS FABRY-PEROT FONCTIONNALISÉES POUR LA DÉTECTION CHIMIQUE ET IMPACT DE LA TEMPÉRATURE		
6.1	Préparation des échantillons	76
6.2	Mesure de gaz	77
6.3	Réponse à la température	78
6.4	Comparaison avec les autres senseurs	80
6.5	Conclusion	82
CHAPITRE 7 ARTICLE 2 - OPTICAL MODELING OF INTERNAL AND EXTERNAL IN-PLANE FABRY-PEROT INTERFEROMETERS FOR SENSING POLYMER SWELLING		
7.1	Authors and affiliations	84
7.2	Abstract	84
7.3	Introduction	85
7.4	Optical Model	86
7.5	Fabrication and Optical Characterization	88
7.6	Results and discussion	90
7.7	Conclusion	92
CHAPITRE 8 ARTICLE 3 - MECHANICAL MODELING AND OPTIMIZED DESIGN OF IN-PLANE FABRY-PEROT CAVITIES FOR POLYMER SWELLING SENSING		
8.1	Authors and affiliations	94
8.2	Abstract	94
8.3	Introduction	95
8.4	Modeling And Simulation	96
8.4.1	Introduction	96
8.4.2	Mechanical Models of a Single Microchannel	98
8.4.3	Mechanical model of a Partitioned Microchannel	104
8.5	Experimental Results And Discussion	107
8.6	Conclusion	109
8.7	Appendix	110
8.8	Information supplémentaires : Micro-canal partitionné à plusieurs polymères	112

8.8.1	Introduction	112
8.8.2	Cadre mécanique général	113
8.8.3	Modèle généralisé à plusieurs polymères	114
8.8.4	Géométrie insensible aux variations de la température	115
CHAPITRE 9 DISCUSSION		117
9.1	Analyse du bruit	117
9.2	Courbure des miroirs	120
9.3	Instabilité au désalignement	121
9.4	Limitations de la plateforme	122
CHAPITRE 10 CONCLUSION		124
10.1	Impacts et améliorations futures	126
10.2	Synthèse	128
RÉFÉRENCES		130
ANNEXES		153

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Diversité des récepteurs olfactifs et limite de détection (LOD) selon les espèces	11
Tableau 2.2	Tableau comparatif des dispositifs électroniques selon leur Limite de Détection (LOD) et température d'opération. OM : Oxyde métallique, OM-H : Oxyde Métallique en hétérostructure, CP : Polymère Conducteur, CPC : Composite conducteur de polymère, OSC : Semi-conducteur organique	17
Tableau 2.3	Tableau comparatif des dispositifs mécaniques selon leur LOD et température d'opération.	20
Tableau 2.4	Tableau comparatif des dispositifs optiques selon leur LOD. Les température d'opération sont toutes à température pièce. OE _v : Ondes Évanescences	26
Tableau 4.1	Paramètres de lithographie pour la photorésine de type <i>AZ5214E</i> . .	48
Tableau 4.2	Angles entre les directions et les plans cristallins	50
Tableau 4.3	Taux de gravure mesurés des principaux plans cristallins et de la direction [112] du silicium dans une solution de TMAH à 25 % et 90 °C. Les ratios sont normalisés par rapport au taux de gravure du plan (110).	55
Tableau 5.1	Liste des échantillons et méthode de dépôt de la couche d'oxyde. TO : Oxyde Thermique	72
Tableau 5.2	Valeur moyenne de la rugosité et facteurs de qualités obtenus selon le type de substrat et la méthode de dépôt de masque d'oxyde.	73
Tableau 5.3	Comparaison de la finesse des résonateurs Fabry-Perot selon la méthode de fabrication.	75
Tableau 6.1	Liste des polymères utilisés pour les mesures de gaz ainsi que les conditions d'injection des polymères dans les micro canaux microfluidique .	78
Tableau 6.2	Sensibilités des polymères et limites de détection (LOD) pour le méthane, le CO ₂ , l'eau et l'IPA.	80
Tableau 6.3	Comparaison des capteurs basée sur un changement de longueur d'onde de résonance présentés dans ce travail et dans la littérature. Comparaison entre la sensibilité, la LOD ainsi que les concentrations maximales mesurées	81
Tableau 8.1	Propriété des polymères du dispositif modélisé	115

Tableau A.1	Limite de détection et plage dynamique pour plusieurs capteurs de CO_2 présentés à la Figure 6.4a.	153
Tableau B.1	Limite de détection et plage dynamique pour plusieurs capteurs de CH_4 présentés à la Figure 6.4b.	154

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1	Cavité Fabry-Perot composée de deux miroirs semi-réfléchissants espacé d'une distance d et d'indice de réfraction n . La lumière est injectée et collectée à l'aide de fibres optiques.	34
Figure 3.2	Spectres de transmission d'une cavité Fabry-Perot en fonction de la rugosité de surface des miroirs σ_{RMS} . Les miroirs sont constitués d'une couche d'or de 30 nm déposée sur 100 nm de silicium. Le modèle utilisé est l'optique ondulatoire avec la méthode matricielle.	40
Figure 3.3	Condition de stabilité d'un résonateur formé de deux miroirs, exprimée en fonction de leur courbure R_1 et R_2 et de la distance L qui les sépare. La région grise montre les configurations stables.	41
Figure 4.1	Procédé de fabrication A) Silicium avec orientation (110). B) Dépôt de 200 nm de SiO_2 par PECVD. C) Définition des motifs d'alignement par lithographie suivie d'une gravure de l'oxyde par RIE. D) Gravure au TMAH révélant l'orientation des plans cristallins. E) Définition des dispositifs par lithographie suivie d'une gravure de l'oxyde par RIE. F) Gravure au TMAH révélant les dispositifs suivie d'un retrait de l'oxyde par RIE. G) Évaporation métallique en angle afin d'augmenter la réflectivité.	46
Figure 4.2	Cristal de silicium avec arrangement cubique face centré avec atomes aux interstices selon les trois principaux plans, soit (100), (110) et (111).	49
Figure 4.3	a) Projection stéréographique sur canevas de Wulff du silicium orienté (110). Les plans (111) sont indiqués par les lignes bleues. Le stéréogramme a été généré avec <i>Pycotem</i> développé par Mompiau et Xie. b) Géométries fondamentales définies par les facettes (111). 1) Parallélogramme donnant quatre parois verticales. 2) Parallélogramme donnant deux parois verticales et deux parois inclinées. 3) Combinaison des deux configurations. c) Gravure anisotrope sur ouverture circulaire dans du silicium avec orientation (110) c-1) Identification des plans cristallins. c-2) Identification des profils de gravures, dont la coupe A génère des plans perpendiculaires à la surface, tandis que la coupe B génère des plans en angle.	51

Figure 4.4	a) Motifs d'alignement en forme de fourche utilisés pour l'orientation cristalline du substrat, déclinés en deux tailles. Les grands motifs mesurent $700\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$ avec des angles $\beta_1 = 1^\circ$ et $\beta_2 = 5^\circ$, tandis que les petits motifs mesurent $375\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m}$ avec des angles $\beta_1 = 1.5^\circ$ et $\beta_2 = 4.5^\circ$. b) Disposition des motifs autour d'un centre de rotation commun afin de convertir un désalignement angulaire en un décalage latéral observable. c) Images en microscopie optique après 15 min de gravure dans le TMAH illustrant trois cas typiques : (1) et (3) motifs présentant une asymétrie correspondant à un désalignement positif et négatif, respectivement, et (2) motif symétrique indiquant un alignement optimal avec la direction cristalline [112].	52
Figure 4.5	Principe des structures de compensation en gravure anisotrope du silicium. a) Géométrie désirée (en blanc) et déformation induite par la sous-gravure des régions convexes en l'absence de compensation (en pointillés). b) Ajout de structures de compensation sacrificielles (en rouge), alignées selon les directions [112], permettant de retarder localement la gravure et de préserver la géométrie fonctionnelle du motif.	54
Figure 4.6	Taux de sous-gravure des plans (111) en fonction de l'angle de déviation par rapport à la direction [112] dans une solution de TMAH à 70°C	55
Figure 4.7	Montage pour évaporation de métaux par faisceau d'électrons. a) Évaporation à l'angle β pour accroître la réflectivité des miroirs. b) Montage pour augmenter la réflectivité des embouts de fibres optiques.	56
Figure 4.8	Montage de détection optique basé sur un laser accordable <i>Keysight N7776C</i> dont la puissance est divisée en huit canaux à l'aide d'un PLC. Les spectres de transmission des cavités Fabry-Perot sont mesurés par le détecteur <i>Keysight N7745C</i> , composé de huit photodiodes InGaAs. Le balayage du laser et l'acquisition des photodiodes sont synchronisés par une connexion directe.	58
Figure 4.9	Schéma du montage d'injection de gaz et de vapeurs utilisé pour l'exposition contrôlée sur des échantillons. Un gaz de dilution (azote) est combiné à des analytes injectés soit directement à l'état gazeux (G_1), soit sous forme de vapeurs générées à l'aide d'un bulleur pour les analytes liquides. Les débits ϕ_{dil} , ϕ_1 et ϕ_2 sont contrôlés par débitmètres afin d'ajuster la concentration du mélange acheminé vers l'échantillon. Une valve (en orange) dirige les analytes vers l'échantillon ou vers l'extraction. Le contrôle de la température est assurée par le radiateur.	59

Figure 5.1	a) FPI with microfluidic channel, fiber grooves and reservoirs for liquid. b) Side view of the FPI. Silicon is shown in gray, gold in yellow and medium under test in green.	64
Figure 5.2	a) Mask design of the devices. b) Interface of the reservoirs and the microfluidic channel c) Fiber grooves with compensation structures. 1- Liquid reservoirs. 2- Microfluidic channel. 3- Vertical mirrors. 4- Fiber grooves.	65
Figure 5.3	SEM images of the fabricated device. a) Overview of the whole device. b) Close up view on the resonator.	66
Figure 5.4	Assembled device. Blue section (F) is a shadow caused by the mirrors. A and B- Input and output fiber. C- Optical glue to bond fibers to the sensor. D- Reservoirs. E- Microfluidic channel and Fabry-Perot interferometer.	67
Figure 5.5	Cross-section of the microfluidic channel showing the verticality of the structure. Angle A was measured at 89.92° and B at 90.11°	67
Figure 5.6	Experimental (blue) and calculated (red) transmission spectrum from FPI. a) Empty cavity with width of silicon, gold and microfluidic channel being respectively $2.59\text{ }\mu\text{m}$, 60 nm and $68.9\text{ }\mu\text{m}$ b) Cavity filled with PDMS with width of silicon, gold and microfluidic channel being respectively $2.56\text{ }\mu\text{m}$, 60 nm and $68.0\text{ }\mu\text{m}$	68
Figure 5.7	Simulated transmission spectrum in arbitrary units as a function of the order of resonance and the size of the silicon mirror width. a) Resonance order takes the value of an integer, denoted as m b) Resonance order takes values of $m + 1/2$, where m is an integer.	70
Figure 5.8	Observations au microscope électronique de quatre échantillons ayant subi des traitements thermiques et présentant des concentrations d'oxygène différentes.	73
Figure 5.9	Facteur de qualité en fonction de la rugosité de surface des plans (111) suite à une gravure au TMAH	74
Figure 6.1	Mesure de CO_2 sur un capteur fonctionnalisé au PDMS. a) Concentration de CO_2 injectée au cours du temps. b) Déplacement spectral mesuré d'un pic de résonance.	78

Figure 6.2	Réponse des cavités fonctionnalisées pour différents gaz. a) CO ₂ b) CH ₄ c) Vapeur d'eau d) IPA. Cinq polymères ont été testés, soit le PDMS, PP, PEVA, PEG et PHMB. Les barres d'erreur correspondent à 3σ . Les erreurs sur les concentrations sont calculées à partir de l'équation 4.9. Les erreurs sur le décalage en longueur d'onde sont mesurées à partir du bruit optique.	79
Figure 6.3	Réponse thermique des capteurs fonctionnalisés avec du PEG et du PHMB. La température du gaz d'entrée a été modulée de 25 °C à 41 °C, puis ramenée à 25 °C. Les barres d'erreur (3σ) sont de 0.2 °C pour la température et 0.01 nm pour la longueur d'onde. Elles ont été omises sur le graphique pour en augmenter la clarté.	80
Figure 6.4	Limite de détection et plage d'opération pour plusieurs capteurs de a) CO ₂ et b) CH ₄ . Les cercles représentent les dispositifs composés de PDMS, PP et PEVA présentés dans ce travail et les croix représentent les dispositifs de la littérature	83
Figure 7.1	Swelling model of a polymer in a microchannel channel. The dotted line represents the cavity at rest and the dashed line is the swelling without constrains. A) Rigid and B) Flexible mirrors	86
Figure 7.2	Optical device schematics and location of resonances in red. a) Internal configuration where the optical cavity is located in the polymer's microchannel. b) External configuration where the optical cavity is located outside the polymer's microchannel.	88
Figure 7.3	1)-4) Fabrication Process. 5) Evaporation setup with evaporation angle β and target metal to evaporate at the source.	89
Figure 7.4	Optical spectra in external configuration for different cavity length with an empty polymer channel.	90
Figure 7.5	Wavelength shift as a function of temperature change for two PDMS filled cavities. The reference temperature is 15 °C.	91
Figure 7.6	Normalized temperature sensitivity of SU-8 and PDMS functionalized sensors as a function of the inverse optical cavity length, from 30 μm to 255 μm . The mirror thickness of PDMS and SU-8 sensors are 3.7 μm and 2.7 μm respectively. The polymer microchannel is 63 μm long for all devices.	92

Figure 8.1	a) Swelling model of a polymer in a microchannel. The dotted line represents the cavity at rest, and the dashed line represents swelling without constraints (ΔL). The mirror displacement is defined by Δz b) Geometric parameters used in this work. L is the polymer microchannel length, h and b are respectively the width and the height of the device.	97
Figure 8.2	Schematic of polymer microchannel swelling with bonded model. Silicon bulk (left) and channel opening (right) are depicted. Dotted and parabolic lines represent polymer displacement at rest and under swelling, respectively. The red line indicates the symmetry plane. Adapted from Lau et al.	99
Figure 8.3	Values of α_1 for different ratios of b/h obtained with COMSOL Multiphysics simulation using the stationary solid mechanics module with $E_{Si}=165$ GPa and $\nu_{Si}=0.278$. Indication of the location of the free midpoint, with regards to the fixed edges, and dimensions b and h . . .	103
Figure 8.4	Mechanical sensitivity for simulation (dashed lines) and bonded analytical model (solid lines) for various silicon wall thickness and polymer's Young's modulus.	104
Figure 8.5	Proposed polymer-silicon stack consisting of a partition microchannel with a rigid silicon wall on the left and a reflective coated silicon wall on the right.	105
Figure 8.6	Simulation (dashed) and analytical (solid) mechanical sensitivity for stacks with $E = 1$ MPa, $\nu = 0.495$. a) Mirror thickness of $1.5 \mu\text{m}$. b) Mirror thickness of $4.5 \mu\text{m}$	107
Figure 8.7	Maximal analytical sensitivity in function of the number of partition for various silicon wall thickness. The values are normalized to $N = 1$	108
Figure 8.8	Fabricated polymer-silicon stack devices with a zoomed in image of the polymer channel viewed from above. A) Flexible Mirror B) Partitions and polymer microchannel C) Polymer reservoir D) Rigid silicon wall E) Fiber groove.	109
Figure 8.9	Device mechanical sensitivity in function of the number of partitions. Experimental data is compared to both the analytical bonded model and the simulations. The parameters used for simulation and modeling are $E = 1$ MPa and $\nu = 0.495$ for the polymer and $L_T = 300 \mu\text{m}$. For the fabricated device, the thicknesses of the silicon walls are $4.5 \mu\text{m}$ except for $N = 10$, where the thickness is $3.5 \mu\text{m}$	110
Figure 8.10	Schéma conceptuel d'un micro-canal intégrant N polymères.	113

Figure 8.11	a) Rapport entre les longueurs des partitions contenant le polymère à coefficient de dilatation thermique positif et les longueurs des partitions contenant le polymère à coefficient de dilatation thermique négatif permettant d'annuler la sensibilité mécanique à la température, en fonction du nombre de partitions, pour une longueur totale L_T . b) Sensibilité mécanique au gaz correspondante pour ces configurations thermiquement compensées.	116
Figure 9.1	Limite de détection théorique en fonction des contributions du bruit optique et de l'incertitude liée à l'injection de gaz pour la détection de l'IPA avec un capteur fonctionnalisé au PHMB. Les niveaux de bruit mesurés du montage expérimental et de la température sont également indiqués. a) Capteur actuel ayant un facteur de qualité $Q = 830$. b) Capteur optimisé présentant une sensibilité accrue d'un ordre de grandeur.	120
Figure C.1	a) Montage général installé en ferme. b) Rendu 3D de la stalle, incluant les trois tuyaux d'extraction et les 3 capteurs. c) Rendu 3D de l'encapsulation du capteur, incluant un ventilateur ainsi que son contrôleur.	156
Figure C.2	Mesures en chambre environnementale.	158
Figure C.3	Mesures en stalle.	158

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ALD	Atomic Layer Deposition (Dépôt par Couches Atomiques)
BAW	Bulk Acoustic Wave (Dispositif à Ondes Acoustiques de Volume)
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (Semi-Conducteur à Oxyde Métallique Complémentaire)
CNT	Carbon Nanotube (Nanotubes de Carbone)
COV	Composé Organique Volatile
CPC	Conductive Polymer Composite (Composites de Polymère Conducteurs)
CTE	Coefficient d'Expansion Thermique
CVD	Chemical Vapor Deposition (Dépôt Chimique en Phase vapeur)
CZ	Czochralski
DRIE	Deep Reactive-Ion Etching (Gravure Ionique Réactive Profonde)
EDP	Éthylènediamine Pyrocatechol
EFR	Evanescent-Field Ratio (Ratio de Champs Évanescent)
FET	Field Effect Transistor (Transistor à Effet de Champs)
FPI	Fabry-Perot Interferometer (Interféromètre de Fabry-Perot)
FSR	Free Spectral Range (Intervale Spectrale Libre)
FWHM	Full Width at Half-Maximum (Largeur à mi-Hauteur)
FZ	Float-Zone
GC	Gas Chromatography (Chromatographie en Phase Gazeuse)
GPCR	G Protein-Coupled Receptor (Récepteur Couplé aux Protéines G)
IPA	Alcool Isopropylique
KOH	Hydroxyde de Potassium
LOD	Limite de Détection
MEMS	Microelectromechanical Systems (Microsystème Électromécanique)
MOF	Metal-Organic Framework (Réseau Métallo-Organique)
MZI	Mach-Zehnder Interferometer (Interféromètre de Mach-Zehnder)
NTE	Coefficient d'Expansion Thermique Négatif
OE	Olfactory epithelium (Épithélium Olfactif)
OE _v	Ondes Évanescentes
OR	Olfactory receptor (Récepteur Olfactif)
OSA	Optical Spectrum Analyzers (Analyseur de Spectre Optique)
OSN	Olfactory Sensory Neuron (Neurone Olfactive)
PANI	Polyaniline

PBD	Polybutadiene
PC	Polycarbonate
PDMS	Polydimethylsiloxane
PDPS	Poly(Dimethylsiloxane-co-Diphenylsiloxane)
PECH	Polyépichlorhydrine
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition (Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma)
PEG	Polyéthylène Glycol
PEG2k	Polyéthylène Glycol 2000
PEI	Polyéthylèneimine
PEO	Poly(Oxyde d'éthylène)
PEUT	Polyurethane
PEVA	Poly(Éthylène Co-Vinyl Acetate)
PHMB	Polyhexamethylene Biguanide
PLC	Planar Lightwave Circuits (Circuit à Onde Lumineuse Planaire)
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle
PP	Polypropylène
ppm	Partie par Millions
ppb	Partie par Milliards
ppt	Partie par Billons
PVA	Polyéthylène Vinyl Acétate
PVD	Physical Vapor Deposition (Dépôt Physique en Phase Vapeur)
QCM	Quartz Crystal Microbalance (Micro Balance à Quartz)
Ra	Rugosité Moyenne Arithmétique
RIE	Reactive Ion Etching (Gravure Ionique Réactive)
Sa	Hauteur Moyenne Arithmétique de la Surface
SAN	Styrène-Acrylonitrile
SAW	Surface Acoustic Wave (Dispositif à Ondes Acoustiques de Surface)
SPR	Surface Plasmon Resonance (Résonance Plasmonique de Surface)
TAAR	Trace Amine-Associated Receptor (Récepteur Associé aux Amines Traces)
TO	Thermal Oxide (Oxyde Thermique)
TP	Température Pièce
TMAH	Hydroxyde de Tétraméthylammonium
VOC	Volatile Organic Compound (Composé Organique Volatile)
WGM	Whispering Gallery Mode (Résonateurs à modes de galeries)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Références des capteurs de CO ₂	153
Annexe B	Références des capteurs de CH ₄	154
Annexe C	Déploiement d'un ensemble de capteurs en ferme	155

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

Le développement technologique des dernières décennies a permis de reproduire artificiellement la majorité des sens humains, donnant naissance à des dispositifs aujourd'hui omniprésents dans les technologies modernes. La vision est assurée par les caméras, l'audition par les microphones, et les sens inertiels par des gyroscopes et des accéléromètres, pour n'en citer que quelques exemples. Ces technologies constituent des industries de plusieurs milliards de dollars et ont profondément transformé notre manière d'interagir avec le monde. De façon remarquable, l'ensemble de ces capteurs se retrouve désormais intégré dans des objets du quotidien, notamment les téléphones intelligents.

Cependant, malgré ces avancées majeures, deux sens demeurent particulièrement difficiles à reproduire artificiellement, soit le goût et l'odorat. Étroitement liés, ces sens reposent sur la reconnaissance de signatures chimiques complexes et multidimensionnelles, ce qui explique en grande partie le retard technologique observé dans leur reproduction artificielle. Cette thèse s'intéresse plus spécifiquement au sens de l'odorat, en raison de son rôle fondamental dans la perception de l'environnement et de son immense potentiel encore largement inexploité.

L'une des premières utilisations du nez chez l'humain survient dès la naissance, lorsque l'odorat guide le nouveau-né vers le sein maternel par un mécanisme de locomotion induite [1]. Au cours du développement, ce sens devient un outil d'identification, de reconnaissance et de prise de décision, permettant notamment de distinguer des aliments ou de détecter des situations dangereuses. Dans le monde animal, l'odorat constitue un mécanisme central de survie et d'interaction avec l'environnement, par exemple pour la reproduction, la recherche de nourriture, l'orientation spatiale, la délimitation de territoire ou la signalisation de danger reposent largement sur des signatures chimiques. Chez certaines espèces, en particulier chez les chiens, ces capacités atteignent des niveaux remarquables de sensibilité et de robustesse. Cette supériorité sensorielle est aujourd'hui exploitée dans des applications exigeantes telles que la sécurité publique par la détection de drogues et d'explosifs [2], de personnes disparues ou encore dans le domaine de la santé pour la détection de certaines pathologies [3], illustrant le potentiel considérable des systèmes olfactifs biologiques.

Les perspectives offertes par des dispositifs artificiels inspirés de l'odorat biologique sont nombreuses [4]. En agriculture et dans l'industrie agroalimentaire, les capteurs de gaz permettent le contrôle de la qualité [5–7] ainsi que la détection de bactéries [8]. Dans plusieurs secteurs

industriels, notamment les parfums, les cosmétiques et l'industrie laitière, l'évaluation de la qualité des produits repose encore largement sur des panels de personnel entraîné [7, 9]. L'utilisation de nez artificiels permettrait d'introduire des analyses quantitatives et reproductibles, tout en réduisant la subjectivité des résultats ou la fatigue olfactive [4]. Dans le domaine biomédical, la détection rapide et non invasive de maladies par l'analyse de l'haleine, laquelle peut contenir plus de 1000 composés organiques volatils (COVs) ainsi que des composés azotés et sulfurés, suscite un intérêt croissant en vue du développement d'outils de diagnostic universels [10, 11]. De plus, malgré que 5 % de la population souffre d'anosmie et que 20 % souffre d'une certaine dysfonction olfactive, il n'existe aucun implant redonnant une certaine fonction olfactive au même titre qu'un implant auditif [12]. Enfin, le développement de robots humanoïdes réalistes nécessitera inévitablement l'intégration de la perception des composés chimiques [13].

Malgré l'importance de ce sens et la diversité de ses applications potentielles, l'exploitation technologique reste limitée par l'absence de capteurs suffisamment performants, polyvalents et intégrables [9, 14]. Si la détection de gaz inflammables a connu un succès industriel dès les années 1960 avec l'apparition des premiers détecteurs de gaz combustibles [15], les capteurs actuellement disponibles demeurent largement restreints à la détection ciblée d'une seule espèce chimique ou à des environnements très spécifiques. Ces limitations technologiques freinent l'émergence d'applications nécessitant la reconnaissance simultanée de plusieurs composés volatils dans des environnements complexes.

Face à cette diversité chimique et à la complexité des milieux d'application, les capteurs spécifiques à une seule espèce montrent rapidement leurs limites. Les nez artificiels, reposant sur des matrices de capteurs à sensibilités croisées, apparaissent alors comme une solution prometteuse pour l'identification et la quantification simultanées de plusieurs composés volatils [16, 17]. Ces dispositifs s'inspirent directement du fonctionnement des systèmes olfactifs biologiques et permettent de relâcher les contraintes technologiques liées à la sélectivité stricte et à la diaphonie entre les gaz.

Toutefois, malgré les progrès récents, la mise en œuvre de nez artificiels performants demeure limitée par plusieurs verrous technologiques, notamment en ce qui concerne la sensibilité atteignable, la stabilité des réponses, l'identification des espèces chimiques et l'intégration de matrices de capteurs fiables. Ces limitations motivent l'exploration de nouvelles architectures de capteurs capables d'offrir à la fois une grande sensibilité, une forte polyvalence et une mise en œuvre simplifiée.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de recherche, dont l'objectif est de développer une plateforme de capteurs optiques fonctionnalisables en vue de l'élaboration d'un nez artificiel

entièrement optique. La technologie proposée repose sur des cavités Fabry-Perot gravées verticalement dans le silicium (110) et fonctionnalisées par des polymères sensibles aux gaz. L'exposition à des composés volatils induit le gonflement des polymères, ce qui déforme les miroirs et engendre une modification de la longueur optique de la cavité. Ce stimulus conduit à un déplacement mesurable de la longueur d'onde de résonance.

L'utilisation de capteurs optiques constitue une approche technologiquement attrayante en raison de leurs faibles pertes de transmission, permettant des mesures fiables sur de longues distances, de leur immunité aux interférences électromagnétiques et de leur compatibilité intrinsèque avec des environnements industriels à risque, notamment en présence de gaz explosifs. Par ailleurs, la maturité des sources, des détecteurs et des composants optiques disponibles contribuent à réduire la complexité d'intégration des systèmes de mesure tout en offrant des performances de pointe.

La section suivante présente la définition précise du problème abordé dans cette thèse ainsi que les motivations scientifiques et technologiques ayant guidé les choix méthodologiques et conceptuels de ce travail.

1.2 Définition du problème et motivations

La mise au point de matrices de capteurs de gaz destinées à la réalisation de nez artificiels fait actuellement l'objet d'un important effort de recherche. De nombreuses technologies ont été proposées à cette fin, chacune présentant des avantages et des limitations en termes de sensibilité, de sélectivité, de complexité d'intégration et de portabilité. Ces dispositifs visent ultimement à reproduire certaines capacités du système olfactif biologique, notamment la détection de faibles concentrations de gaz et la discrimination entre une multitude de différentes espèces chimiques. Une comparaison détaillée des principales technologies existantes, ainsi que des matériaux sensibles associés, est présentée dans la revue de littérature du Chapitre 2.

Parmi les approches envisagées, les capteurs optiques interférométriques basés sur des cavités Fabry-Perot se distinguent par leur très grande sensibilité. En effet, une faible variation du chemin optique dans la cavité se traduit par un décalage mesurable de la longueur d'onde de résonance. Au niveau des capteurs de gaz utilisant des polymères comme matériaux sensibles, l'interaction gaz-polymère induit à la fois une variation de l'indice de réfraction et un gonflement mécanique du polymère. Ce gonflement déforme les parois de la cavité et modifie le chemin optique, ce qui constitue le mécanisme principal de transduction. Les polymères sont particulièrement intéressants pour ce type d'application en raison de leur grande diversité

chimique, de la possibilité de les fonctionnaliser afin d'adapter leur sélectivité à différents gaz ainsi que de leur fonctionnement à température pièce. L'utilisation d'une matrice de capteurs fonctionnalisée par des polymères dont les sensibilités sont croisées permet d'obtenir une certaine sélectivité, lorsque leurs réponses sont utilisées de manière collective [17].

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans la continuité du développement d'un capteur de gaz basé sur des cavités Fabry-Perot intégrées sur puce de silicium. Les premières démonstrations de cette technologie ont été réalisées à l'aide de cavités formées par des miroirs de Bragg gravés verticalement dans le silicium [18]. Des travaux subséquents ont permis la fabrication et la caractérisation de matrices de ces capteurs [19]. Ces études ont toutefois mis en évidence plusieurs limitations importantes, principalement liées au procédé de fabrication.

Un premier défi concerne les limites de résolution de la lithographie et de contrôle du procédé de gravure nécessaires à la réalisation répétable de la condition de résonance des miroirs de Bragg. Un second défi réside dans les limitations intrinsèques de la gravure profonde à ions réactifs (DRIE), notamment en ce qui concerne les déviations angulaires des miroirs et la rugosité de surface résultante, lesquelles dégradent les performances optiques des cavités. Enfin, ces travaux ont laissé plusieurs questions ouvertes quant à la relation entre la géométrie des cavités, leur comportement mécanique et la sensibilité globale du capteur.

Afin de répondre à ces limitations, cette thèse propose une approche de fabrication reposant sur la gravure anisotrope liquide du silicium. Cette technique permet d'obtenir des surfaces présentant un niveau de qualité optique tout en exploitant le parallélisme naturel des plans cristallins du silicium, favorable à la réalisation de cavités Fabry-Perot. De plus, le besoin de sensibilité nécessite une modélisation rigoureuse du comportement optique et mécanique des cavités fonctionnalisées par des polymères, dans le but d'en maximiser la transduction associée au gonflement du matériau sensible.

1.3 Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est d'améliorer les performances optiques et mécaniques d'un capteur de gaz basé sur des cavités Fabry-Perot, en vue du développement d'un nez artificiel intégrable aux performances comparables à celles des systèmes olfactifs biologiques. Pour atteindre cet objectif, les objectifs spécifiques suivants ont été établis.

1. Développer un procédé de fabrication sur gaufre de silicium permettant l'intégration conjointe de cavités optiques Fabry-Perot et de canaux microfluidiques, tout en assurant une qualité optique élevée et une reproductibilité.
2. Caractériser expérimentalement la sensibilité et la limite de détection de différents

polymères intégrés dans les cavités Fabry-Perot.

3. Développer des modèles optiques et mécaniques décrivant la réponse des cavités Fabry-Perot fonctionnalisées par des polymères soumis à un gonflement dans un canal microfluidique, afin d'identifier les facteurs maximisant la sensibilité et d'orienter le développement d'architectures plus performantes.

L'atteinte de l'objectif principal repose sur l'exploitation conjointe d'une matrice de résonateurs optiques fonctionnalisée par des matériaux polymères aux propriétés mécaniques et chimiques ajustables. Les résonateurs optiques permettent de convertir de très faibles variations de chemin optique en signaux mesurables, tandis que les polymères offrent une grande versatilité chimique. Cependant, la sensibilité de ces dispositifs nécessite d'être augmentée en s'appuyant sur trois piliers, soit la sensibilité chimique, optique et mécanique. Ces deux derniers feront l'objet de cette thèse, laissant le pilier de la sensibilité chimique pour des travaux ultérieurs.

Plus spécifiquement, l'objectif 1 vise à développer un procédé de fabrication pour l'obtention de matrices de cavités présentant des propriétés optiques similaires. L'utilisation de la gravure anisotrope liquide sur silicium (110) permet de tirer parti du parallélisme des plans cristallins et de minimiser la rugosité de surface des miroirs, maximisant ainsi le facteur de qualité des cavités.

L'objectif 2 permet d'évaluer quantitativement les performances des dispositifs développés, notamment en termes de sensibilité et de limite de détection, et de comparer les dispositifs fabriqués à ceux présentement disponible sur le marché et dans la littérature.

Enfin, l'objectif 3 vise à fournir une compréhension approfondie des mécanismes de transduction optomécanique associés au gonflement des polymères. La modélisation permet non seulement d'expliquer les résultats expérimentaux observés, mais également de prédire les performances théoriques maximales atteignables pour une géométrie et un polymère donnés. De plus, cette compréhension permet de mettre les bases pour développer des architectures plus complexes.

1.4 Structure de la thèse et contributions originales

La thèse débute par une revue de littérature (Chapitre 2) portant sur les systèmes olfactifs biologiques, une comparaison des principales technologies de capteurs de gaz et des matériaux sensibles associés, ainsi que sur les techniques de fabrication de miroirs verticalement gravés dans le silicium. Un cadre théorique décrivant la réponse optique en transmission des cavités Fabry-Perot (Chapitre 3), de même que les principes fondamentaux du procédé de gravure

anisotrope liquide (Chapitre 4), est ensuite présenté afin de faciliter la compréhension des chapitres subséquents. Les méthodes de caractérisation optique et aux gaz sont également détaillées à la fin du Chapitre 4.

Le premier article, présenté au Chapitre 5, décrit la conception et la fabrication d'un interféromètre de Fabry-Perot gravé verticalement dans le silicium pour des applications de mesure de gaz. La fonctionnalisation du dispositif est assurée par l'intégration d'un canal microfluidique permettant l'injection de polymères sensibles. L'accent est mis sur la qualité optique, soit verticalité des parois et sur la rugosité des surfaces obtenues, permettant ainsi de répondre à l'objectif 1.

À partir des dispositifs développés au Chapitre 5, des mesures de différents analytes impliquant plusieurs polymères sont réalisées au Chapitre 6. Ces mesures démontrent la versatilité de fonctionnalisation de la plateforme et mettent en évidence la nécessité d'augmenter la sensibilité des capteurs. La sensibilité à la température est également étudiée, révélant l'importance d'améliorer le contraste entre la réponse au gaz et la réponse thermique. Ce chapitre permet de compléter l'objectif 2.

Le second article, présenté au Chapitre 7, introduit un modèle de transduction optique reposant sur une cavité Fabry-Perot externe permettant de découpler la taille du canal microfluidique de celle de la cavité optique. Ce découplage permet l'utilisation de cavités optiques plus courtes, menant à une augmentation significative de la sensibilité et relaxe les contraintes de transparence des polymères. Le modèle est validé à l'aide d'une expansion thermique. Cet article contribue ainsi partiellement à l'atteinte de l'objectif 3.

Le dernier article, présenté au Chapitre 8, aborde la question de la sensibilité mécanique par le développement d'un modèle analytique intégrant la géométrie de la cavité ainsi que les propriétés mécaniques des polymères et du silicium. L'étude de ce modèle mène à la conception d'un micro canal partitionné permettant d'augmenter la sensibilité du dispositif, et ainsi compléter l'objectif 3. Le modèle développé permet également de valider certains modèles issus de la littérature et conduit à la modélisation analytique d'un capteur insensible aux variations de température.

Une discussion globale mettant en relation les résultats obtenus aux Chapitres 5 à 8 est présentée au Chapitre 9, en se basant principalement sur une analyse détaillée de la limite de détection. De plus, les principales limitations intrinsèques et technologiques de la solution proposée sont ensuite exposées.

Enfin, la thèse se conclut par un résumé des travaux réalisés (Chapitre 10), suivi d'améliorations futures visant à accroître les performances et l'intégration des capteurs développés.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Introduction

Cette revue de littérature a pour objectif d'analyser les principes de fonctionnement de l'appareil olfactif biologique et d'examiner comment ceux-ci peuvent être transposés, en termes d'ingénierie, pour la conception de micro capteurs de gaz intégrant des matériaux synthétiques. Une attention particulière est portée au rôle central des récepteurs couplés aux protéines G (GPCR) pour la détection de traces de molécules odorantes chez les organismes vivants, ainsi qu'aux efforts entrepris pour reproduire ces performances en laboratoire.

Les capacités remarquables des nez biologiques, tant en matière de sensibilité, de sélectivité que de diversité moléculaire détectable, constituent une source d'inspiration pour le développement de nez artificiels. Ces propriétés seront discutées afin de mettre en évidence les mécanismes clés qui permettent aux systèmes biologiques d'identifier et de discriminer un très grand nombre de composés chimiques.

Dans un second temps, cette revue s'intéresse à la transposition de ces concepts biologiques vers des dispositifs artificiels, en s'intéressant à l'intégration de matériaux synthétiques par les principales techniques de transduction utilisées pour la détection chimique. Les approches électriques, mécaniques et optiques seront examinées, en soulignant que des classes de matériaux similaires, notamment les oxydes métalliques et les polymères, peuvent y être exploités de manière très différente selon le principe de transduction retenu. Les avantages et les limitations de ces approches seront analysés, en particulier en ce qui concerne la sélectivité, le potentiel de fonctionnalisation et le potentiel d'imitation des performances biologiques.

Plus spécifiquement, les techniques de détection reposant sur des mécanismes de transductions électroniques, mécaniques et optiques seront présentés dans une perspective d'utilisation en tant que nez artificiels. Cette analyse permettra de positionner le sujet de cette thèse, qui se concentre sur une technologie optique interférentielle employant des polymères comme matériaux transducteurs. Il sera montré que cette approche présente des avantages distinctifs par rapport aux autres familles de capteurs, notamment en termes de sensibilité et de flexibilité de conception.

Au fil de cette revue, il sera mis en évidence que l'utilisation de polymères capables de gonfler sous l'effet de l'adsorption de molécules volatiles offre des bénéfices spécifiques par rapport à d'autres matériaux sensibles. Par ailleurs, il sera montré que les techniques de détection optique basées sur des cavités de type Fabry-Perot sont particulièrement bien adaptées à

l'exploitation de ces phénomènes de gonflement.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de préciser le vocabulaire associé aux nez artificiels. Plusieurs termes fréquemment employés dans la littérature, tels que molécules volatiles, gaz, VOC et nez artificiel, méritent d'être clarifiés afin d'éviter toute ambiguïté.

Un gaz correspond à un état de la matière dans lequel des molécules se déplacent librement. L'air ambiant, composé principalement d'azote et d'oxygène, en constitue l'exemple le plus courant. Les molécules volatiles sont définies par leur capacité à être présentes sous forme gazeuse à température ambiante. Lorsqu'elles sont d'origine organique, elles sont couramment désignées sous le terme de composés organiques volatils (VOC).

Ces molécules peuvent se combiner en mélanges complexes, donnant ainsi ce que l'on perçoit comme une odeur. Une même combinaison moléculaire peut produire des perceptions différentes selon sa concentration, ou engendrer des variations d'intensité d'une même odeur.

L'analogie avec la perception des couleurs permet d'illustrer ce phénomène. Par exemple, le mélange de deux couleurs primaires, comme le rouge et le jaune, permet de produire de l'orange, mais des variations de proportions peuvent conduire à des teintes distinctes, telles que le brun. De manière analogue, de légères variations dans la composition ou la concentration des molécules volatiles peuvent modifier la perception olfactive.

Dans ce contexte, un nez artificiel désigne un dispositif capable de détecter des molécules volatiles présentes dans l'air afin d'en déduire soit une odeur, soit une signature chimique caractéristique d'un mélange. Cette capacité constitue le fondement des systèmes étudiés dans la suite de ce travail.

2.2 Appareil olfactif biologique

Les systèmes olfactifs biologiques permettent la détection de molécules odorantes dans des environnements aussi bien aqueux que gazeux, selon le mode de vie des organismes. Leur étude constitue une source d'inspiration majeure pour le développement de capteurs artificiels, puisqu'ils combinent une sensibilité et une sélectivité qui surpassent largement celles des dispositifs technologiques actuels [12].

Une avancée déterminante dans la compréhension de l'olfaction a été réalisée en 1991 par Buck et Axel avec l'identification des gènes codant pour les récepteurs olfactifs (OR) [20]. Cette découverte, récompensée par le prix Nobel en 2004, a ouvert la voie à l'étude génétique et fonctionnelle du système olfactif. Des analyses génétiques ultérieures ont montré que ces récepteurs sont apparus il y a plus de 560 millions d'années, chez l'ancêtre commun des vertébrés et des lamproies. Ces dernières constituent un modèle d'étude privilégié

dû à leur organisation neuronale et leur génome ayant relativement peu évolué depuis cette divergence [21].

Outre les récepteurs olfactifs classiques, la détection des molécules volatiles implique également d'autres familles de récepteurs, notamment les récepteurs associés aux amines traces (TAAR) ainsi que les récepteurs de phéromones de types VR1 et VR2. Du point de vue de l'évolution olfactive, les vertébrés terrestres se distinguent des lamproies par la présence de récepteurs VR2. Pour ces dernières, elles partagent plusieurs caractéristiques avec les poissons modernes [22]. Sur le plan génétique, les humains présentent néanmoins des similarités avec les lamproies, soulignant la conservation de mécanismes fondamentaux de détection chimique.

Sur le plan moléculaire, les récepteurs olfactifs appartiennent à la famille des récepteurs couplés aux protéines G (GPCR). Ces protéines transmembranaires, localisées au niveau de la membrane cellulaire, lient des molécules extracellulaires et convertissent un signal chimique en signal électrique. Leur structure repliée forme une poche capable d'interagir avec des groupements chimiques spécifiques, déclenchant ainsi une cascade de signalisation neuronale. Les GPCR se retrouvent sur les cils des neurones sensoriels olfactifs (OSN), lesquels constituent l'épithélium olfactif (OE).

Les signaux générés par les OSN convergent vers des glomérules du bulbe olfactif, où les informations provenant de récepteurs de même type sont agrégées. Cette organisation permet un premier traitement du signal, incluant filtrage et amplification, avant la transmission de l'information vers le reste du cerveau par le nerf olfactif [23]. L'ensemble de ce cheminement, depuis la liaison du groupement chimique jusqu'au traitement par le cerveau, est illustré à la Figure 2.1 et est particulièrement bien caractérisé chez la lamproie [24].

La sélectivité des GPCR résulte de leur structure, qui limite la liaison à certains groupements chimiques. Toutefois, une molécule odorante comportant plusieurs groupements peut activer simultanément plusieurs récepteurs, ainsi un même récepteur peut répondre à différents analytes. Le système olfactif repose ainsi sur une sensibilité croisée, où l'identification des odeurs ne dépend pas d'un signal isolé, mais d'un ensemble de réponses [25].

Chez l'humain, environ 10^5 - 10^6 odeurs distinctes peuvent être discriminées à partir d'un peu moins de 400 récepteurs olfactifs [20, 25]. Ce principe peut être comparé avec la vision humaine, où seulement trois types de photorécepteurs suffisent à distinguer approximativement 16 millions de couleurs différentes [26]. Cette capacité de distinction des odeurs repose sur un grand nombre de neurones sensoriels, estimé à environ 6×10^6 , assurant une réponse collective dont l'amplitude est liée à la concentration des analytes. Ce mécanisme s'appuie sur une sélectivité collective, où l'identification d'une odeur est codée par le profil d'activation spécifique de l'ensemble des neurones. Cette redondance neuronale contribue également à la

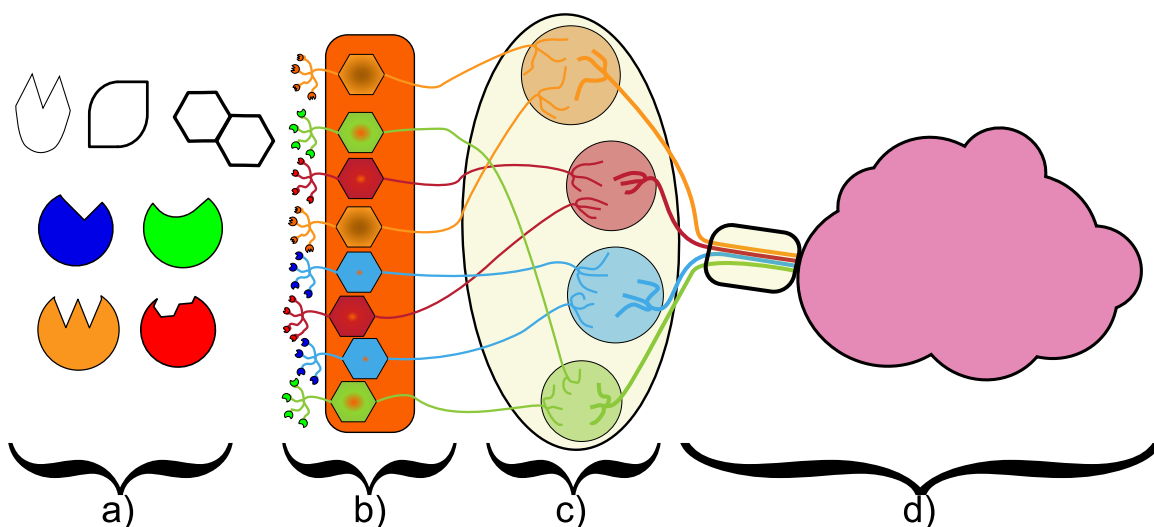


Figure 2.1 Cheminement du signal chimique, des molécules volatiles jusqu'au cerveau. a) Molécules odorantes (sans couleurs) et GPCR (en couleur). b) Épithélium olfactif formé de OSN avec récepteurs olfactifs sur les cils des neurones. c) Bulbe olfactif et glomérules olfactifs. d) Nerf olfactif acheminant l'information au cerveau.

robustesse du système face au bruit et à la variabilité biologique.

Les différences de performance olfactive entre espèces reflètent la diversité génétique de leurs récepteurs. Comme résumé au Tableau 2.1, de faibles variations dans les séquences génétiques peuvent entraîner des modifications significatives de la spécificité des GPCR. La lamproie possède ainsi 27 récepteurs olfactifs uniques, contre environ 400 chez l'humain et plus de 870 chez le chien. Ces différences se traduisent par des limites de détection atteignant l'ordre du ppt chez le chien, tandis que celles de l'humain se situent généralement au niveau du ppb.

Toutefois, le nombre de gènes olfactifs ou de neurones sensoriels ne constitue pas à lui seul un indicateur suffisant de performance [27]. Certaines espèces ont optimisé l'affinité moléculaire de leurs récepteurs, tandis que des mécanismes cognitifs, tels que la mémoire et le traitement central de l'information, peuvent jouer un rôle déterminant. Ainsi, l'humain peut surpasser le chien pour certaines odeurs spécifiques, malgré un répertoire génétique plus restreint [28]. Ces observations soulignent l'importance du traitement du signal dans la performance olfactive globale.

Cette compréhension des mécanismes biologiques de l'olfaction fournit un cadre conceptuel pertinent pour la conception de capteurs artificiels. En s'inspirant de principes tels que la sensibilité croisée, la sélectivité collective et le traitement du signal, il devient possible de développer des dispositifs capables d'imiter, voire de dépasser dans certains contextes, les performances du nez biologique.

Tableau 2.1 Diversité des récepteurs olfactifs et limite de détection (LOD) selon les espèces

	OR	VR1 VR2	OSN (millions)	LOD	Référence
Humain	388	2	6	ppb	[28]
Chien	872	8	220	ppt	[28, 29]
Souris	1037	163		ppt	[27, 28]
Lamproie	27		Très peu	ppt	[22, 30]

2.3 Principes de transduction pour la détection des gaz

2.3.1 Introduction

Un transducteur est un dispositif qui convertit une forme d'énergie ou une grandeur physique en une autre. Par exemple, un transducteur peut transformer une température, une intensité lumineuse ou une concentration de gaz en un signal électrique exploitable. Un capteur constitue un cas particulier de transducteur, spécifiquement conçu pour mesurer une grandeur physique et en fournir une valeur quantitative. À l'inverse, un détecteur se limite généralement à signaler la présence ou l'absence d'un phénomène, sans nécessairement en quantifier l'intensité.

Les capteurs de gaz conventionnels reposent majoritairement sur une approche de type clé-cadenas, dans laquelle une molécule cible déclenche une réponse spécifique du capteur. Cette stratégie est efficace lorsque le nombre d'espèces chimiques à identifier est limité et que les interactions sont bien définies. Toutefois, elle montre rapidement ses limites lorsqu'il s'agit de détecter simultanément une grande diversité de composés. Concevoir un récepteur distinct pour chaque molécule devient alors extrêmement complexe, car il faut obtenir une réponse suffisamment forte pour les espèces chimiques ciblées tout en minimisant les réactions croisées avec les autres molécules, ce qui complique considérablement la conception de tels systèmes.

Ces limitations ont conduit à s'intéresser à des stratégies alternatives, inspirées des systèmes biologiques. L'étude des systèmes olfactifs biologiques a mis en évidence une approche fondamentalement différente. L'olfaction ne repose pas sur des récepteurs strictement sélectifs, mais sur des récepteurs à sensibilité croisée, au même titre que les GPCRs. Chaque récepteur peut interagir avec plusieurs composés, et c'est la combinaison des réponses de nombreux récepteurs partiellement sélectifs qui permet au système biologique de discriminer un très grand nombre d'odeurs, bien au-delà du nombre de récepteurs disponibles.

Inspirées par ce fonctionnement, de nombreuses études ont cherché à déterminer comment un nombre limité de capteurs peut fournir une information riche sur la composition chimique d'un environnement. La littérature ne s'entend toutefois pas sur le nombre optimal de cap-

teurs nécessaires pour atteindre des performances comparables à celles du vivant [17], et l'utilisation de récepteurs à sensibilité croisée demeure un sujet activement discuté.

Dans le cas particulier des interactions entre polymères et gaz, plusieurs modèles ont montré qu'un nombre restreint de paramètres suffit à décrire une grande diversité d'interactions, tel que les liaisons hydrogène, les forces de van der Waals et les interactions dipolaires. Le modèle de Hildebrand repose sur un paramètre unique, celui d'Hansen en utilise trois, tandis que le modèle MOSCED en emploie cinq [31–34]. Ce dernier permet de prédire les interactions avec une erreur inférieure à 10 %. Bien que ces approches caractérisent efficacement les interactions physico-chimiques, elles ne permettent pas, à elles seules, de déterminer directement le nombre de capteurs nécessaires pour assurer une détection robuste et fiable dans un nez artificiel.

D'un point de vue théorique, Shurmer *et al.* ont montré que quatre capteurs distincts, chacun disposant d'une résolution de 12 bits, peuvent discriminer jusqu'à 10^{10} états différents dans des conditions idéales, c'est-à-dire en l'absence de bruit et de dérive [35]. Une capacité de discrimination élevée peut ainsi être obtenue avec un nombre réduit de capteurs [17]. En pratique, toutefois, le bruit limite les performances. Les systèmes biologiques compensent cette limitation par la présence de milliers de récepteurs redondants, ce qui permet de réduire le bruit statistique, l'erreur décroissant alors comme $\sqrt{N}$ [36–38].

Les premières tentatives de détection artificielle des odeurs remontent aux années 1960, lorsque l'idée d'un capteur artificiel inspiré de l'olfaction biologique a été formulée [39]. Cette intuition a conduit, en 1982, à la proposition du premier nez artificiel reposant sur une matrice de capteurs partiellement sélectifs couplée à de l'analyse de formes [40]. Depuis, le concept de nez artificiel s'est structuré autour d'une analogie avec le système olfactif biologique.

Cette analogie a été formulée par Gardner *et al.* [41] puis précisée par Wojnowski *et al.* [5]. Dans les deux cas, la détection repose sur un ensemble d'étapes similaires. D'abord, un ensemble de récepteurs interagit avec les molécules d'intérêt, cette interaction est ensuite convertie en un signal mesurable par un mécanisme de transduction, puis l'information est amplifiée et traitée afin d'en extraire une signature exploitable.

Du point de vue de l'ingénierie, les récepteurs olfactifs biologiques peuvent être assimilés à des matériaux actifs présentant des affinités pour différentes molécules. De manière analogue, la transduction assurée biologiquement par les GPCR trouve son équivalent dans les transducteurs artificiels, qui convertissent l'interaction chimique en un signal électrique, mécanique ou optique. Le transfert de l'information vers une unité d'analyse peut être comparé au rôle du nerf olfactif, tandis que le traitement central de l'information est généralement modélisé par des algorithmes d'analyse de données ou par des réseaux de neurones artificiels, chargés d'identifier et de classer les odeurs détectées. Dans le cas biologique, ce traitement

de l'information est gérée par le bulbe olfactif ainsi que le cerveau.

Pour qu'un capteur soit efficace dans un tel système, la transduction doit produire un signal détectable, et la sélectivité doit varier d'un capteur à l'autre. Un paramètre couramment utilisé pour comparer les performances est la limite de détection (LOD), définie comme trois fois le rapport entre le bruit et la sensibilité [42]. Cette grandeur constitue l'analogie instrumental de la limite olfactive dans les systèmes biologiques.

En analyse chimique, la méthode de référence demeure la chromatographie en phase gazeuse (GC) [43]. Cette technique permet de séparer les constituants d'un mélange au moyen d'une colonne, puis de les identifier par différentes méthodes de détection. Les systèmes modernes de chromatographie bidimensionnelle peuvent détecter plusieurs milliers de composés avec une sensibilité de l'ordre de 10 fg [44]. Malgré ces performances, ces dispositifs sont volumineux, coûteux et peu adaptés à une détection hors laboratoire.

Ainsi, pour des applications pratiques, l'attention se porte sur des méthodes de détection intégrables. Dans cette revue des techniques de transduction, nous nous concentrons sur les capteurs capables de convertir une concentration de gaz en une grandeur électrique, mécanique ou optique. Lorsqu'une matrice de capteurs permet de mesurer simultanément plusieurs réponses, le système est alors qualifié de nez artificiel. L'objectif est d'identifier des technologies sensibles et compatibles avec une fonctionnalisation générant une sélectivité croisée, afin d'exploiter collectivement l'information, à l'image des systèmes olfactifs biologiques.

2.3.2 Dispositifs électriques

Les premiers dispositifs que nous allons explorer sont les capteurs électroniques. Ces capteurs électroniques forment une famille variée de dispositifs mesurant des propriétés électriques telles que la résistivité, la capacité, la tension de seuil et la mobilité de charge. Le développement des capteurs électriques s'est accéléré avec l'arrivée de l'électronique sur puce, favorisant la miniaturisation et l'intégration à faible coût, dont le développement s'est surtout centré sur les oxydes métalliques et les polymères. Cette section présente les dispositifs résistifs et les transistors à effet de champ (FET), ainsi que l'évolution des techniques de fabrication et des matériaux visant à améliorer leurs performances. Les dispositifs capacitifs ne sont pas abordés ici, puisque leur trop importante sensibilité à l'humidité limite leur usage. Le Tableau 2.2 présente un comparatif entre les principaux dispositifs issus de la littérature.

Dispositifs résistifs

Les capteurs de gaz basés sur la variation de résistivité sont bien établis et ont initialement débuté avec l'emploi d'oxydes métalliques. Ces derniers se divisent en deux catégories, soit type-n (oxydes de zinc, d'étain, de titane et de fer) et type-p (oxydes de nickel et de cobalt). En présence d'oxygène, les matériaux de type-n s'oxydent, piégeant des électrons et augmentant leur résistance. Lorsqu'un gaz réducteur (H_2 , CH_4 , CO , H_2S) est présent, il réagit avec l'oxygène, libérant des électrons et augmentant la conductivité. À l'inverse, les oxydes de type-p exposés à des gaz oxydants (O_2 , NO_2 , Cl_2) piègent des électrons, générant des trous et accroissant la conductivité [45].

Pour en faire des capteurs, les oxydes métalliques sont déposés sur des substrats, généralement en céramique ou en silicium, par pulvérisation [46] ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [47]. Des métaux catalytiques peuvent être ajoutés afin d'accroître la sensibilité [48]. Des électrodes interdigitées, en or ou en platine, sont ensuite déposées, suivies d'un élément chauffant permettant d'ajuster la température de fonctionnement entre 200 °C et 500 °C selon le matériau [45]. Cette température de fonctionnement élevée est nécessaire pour activer les mécanismes d'adsorption de surface [49], rendant ces capteurs énergivores [50]. Afin de réduire la température d'opération, l'irradiation ultraviolette a été explorée, permettant une détection à température ambiante [49].

La faible sélectivité et la température de fonctionnement élevée limitent l'usage des oxydes métalliques. Toutefois, des avancées récentes atténuent ces contraintes. La sensibilité a notamment été améliorée par l'emploi de nanostructures et d'hétérostructures, qui augmente le rapport surface-volume. Lorsque la taille des grains est comparable à la longueur de Debye, le matériau peut être entièrement réduit, augmentant la réponse au gaz [51,52]. Ces nanomatériaux peuvent être élaborés par diverses méthodes de fabrication. Parmi elles, l'électrofilage permet la fabrication de nanofibres, de nanofils et de nanobâtonnets [53]. D'autres travaux rapportent également la réalisation de structures 0D, telles que des nanoparticules [51].

D'autres approches reposent sur la synthèse d'hétérostructures et d'hétérojonctions à géométries complexes, tel qu'en microfleurs, par la fabrication en solution sous haute pression [54] afin d'en contrôler la structure de bande [55]. Cette méthode améliore sensibilité, sélectivité et temps de réponse [51]. Les procédés ALD [56,57], CVD [58] et PVD [59] y sont employés pour superposer plusieurs oxydes métalliques. Ces avancées ont nettement accru la sélectivité et la sensibilité, bien que la température de fonctionnement demeure élevée. Dans l'ensemble, les dispositifs à hétérojonctions et hétérostructures surperforment les oxydes simples [51].

Des capteurs résistifs ont été développés à partir de polymères π -conjugués avec des dopants

de type-n et type-p tel que le polypyrrole, le polythiophène et le polyaniline. Lorsqu'un gaz est absorbé, la conductivité varie selon divers mécanismes tels que la conductivité intra-chaîne, intermoléculaire et ionique [45]. Contrairement aux oxydes métalliques, des molécules non-réductrices ou non-oxydantes, comme l'éthanol, peuvent aussi modifier la conductivité via des interactions de ponts hydrogène, un avantage pour la détection des VOCs [17].

Lorsque les polymères sont non-conducteurs, des dopants tels que des particules de polypyrrole ou du noir de carbone sont incorporés à la matrice, formant des composites à polymères conducteurs (CPC) [31, 45]. Feller *et al.* ont recensé une soixantaine de ces composites, sensibles à plus de trente gaz [31]. L'exposition à un gaz provoque le gonflement du polymère, augmentant la résistance par rupture de chemins électriques [60]. Des matrices de tels capteurs permettent la détection simultanée de plusieurs gaz à température ambiante, dont le dichloroéthylène et le butadiène [60]. Le groupe de Ryan *et al.* du Jet Propulsion Laboratory ont utilisé des polymères dopés au noir de carbone afin de développer une matrice de 32 capteurs pour la détection d'humidité et d'IPA [61].

Pour réduire le temps de réponse, Tan *et al.* ont utilisé un dépôt par couches moléculaires, inspiré de l'ALD, afin de produire des couches ultra-fines et non-poreuses de polymères d'une épaisseur de 20 nm [62]. Ils ont montré que leur capteur a un temps de réponse sous les deux secondes en étant exposés à de l'ammoniaque. Sans cette méthode de dépôt, le temps de réponse du même matériau est de 10 s à quelques minutes.

Des recherches récentes explorent l'emploi de matériaux 2D, comme les MXènes et le graphène [52]. Ces matériaux, à fort rapport surface-volume, offrent des conductivités élevées et une structure de bande ajustable. Certains groupes ont détecté des molécules uniques sur du graphène [63], d'autres des vapeurs d'acétone avec un MXène de type $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ [52, 64].

Transistors à effet de champ

Les transistors à effet de champs (FET) sont des dispositifs semi-conducteur composé d'une source, un drain ainsi que d'une grille placée au-dessus du canal reliant la source et le drain. Les mesures consistent à moduler la polarisation entre la grille et le canal, ce qui modifie la densité de porteurs de charge et donc la conductivité, le courant de drain et la tension de seuil. Le principal avantage de ces capteurs de gaz réside dans la compatibilité avec les procédés CMOS.

Les premiers FETs utilisés pour la détection de gaz employaient une grille métallique catalytique en palladium pour mesurer les concentrations d'hydrogène [65]. La grille, composée

d'une couche mince isolante (souvent en SiO_2) est recouverte d'un matériau catalytique (Pt, Pd, Ir). Pour faciliter la diffusion, surtout dans le cas de molécules volumineuses, des surfaces poreuses sont utilisées [66]. À haute température ($\approx 200^\circ\text{C}$), une interaction produit une polarisation dipolaire entre le matériau sensible et l'isolant, modulant les propriétés électroniques du canal [17, 66]. Contrairement aux dispositifs résistifs, les FETs mesurent plusieurs paramètres électriques liés à la redistribution de charges, offrant une caractérisation plus fine. Cependant, ils requièrent de larges surfaces sensibles pour obtenir une réponse stable. Les FETs à oxyde métalliques ont été utilisés dans des nez électroniques afin d'analyser diverses odeurs [67] ainsi que le degré de fermentation de saucisses [68].

Les FETs à base d'oxydes métalliques de nouvelle génération exploitent des architectures innovantes [66], notamment les grilles suspendues et le couplage capacitif. Ces structures comportent un interstice nanométrique entre la couche isolante et le matériau sensible, permettant au gaz d'interagir directement à la surface. La réaction catalytique se produit ainsi sans diffusion préalable, ce qui améliore la sensibilité pour diverses molécules. Néanmoins, la fabrication exige une grande précision, car la sensibilité diminue avec l'augmentation de la taille de l'interstice. Pour contourner ce problème, les FETs à grille flottante horizontale ont été introduits [69]. Ces FETs possèdent une grille flottante et une grille de contrôle séparées par un matériau sensible. La polarisation de la grille de contrôle maintient la grille flottante près de la tension de seuil, maximisant la sensibilité. Ces deux grilles peuvent être interdigitées pour accroître la surface active de détection [70]. Comme le matériau sensible est déposé en dernière étape, la fonctionnalisation est simplifiée.

Issus de l'électronique organique, les FETs à base de polymères organiques gagnent en popularité, tant par les matériaux que par les méthodes de fabrication. Les premiers capteurs de ce type, apparus au début des années 2000, utilisent des grilles polymères [71], en contraste avec les grilles d'oxyde métallique. Leur réponse provient du gonflement du polymère et d'un changement du travail de sortie en présence d'analyte. D'autres architectures de FETs à base de polymères emploient des polymères semi-conducteurs comme canal [62, 72].

Une approche récente consiste à intégrer des molécules conteneurs, comme le calixarène ou le resorcinarène, dont la cavité correspond à la forme de la molécule cible. Déposées sur un polymère semi-conducteur, ces molécules captent sélectivement l'analyte et génèrent un dipôle modifiant les propriétés du canal. L'ajout de ces conteneurs améliore la sélectivité envers plusieurs VOCs, tels que les alcools, cétones et alcanes [73]. Plus récemment, le calixarène a été incorporé dans des nanofibres de PQT-12 obtenues par électro filage, produisant un détecteur flexible pour les VOCs [74].

Tableau 2.2 Tableau comparatif des dispositifs électroniques selon leur LOD et température d'opération. OM : Oxyde métallique, OM-H : Oxyde Métallique en hétérostructure, CP : Polymère Conducteur, CPC : Composite conducteur de polymère, OSC : Semi-conducteur organique

Méthode	Type	Matériaux	Gaz	LOD	Tem.	Réf	Notes
FET	Résistifs	OM	SnO ₂ +(Pt/Pd/Al)	VOC	50 ppm	300 °C	[48] Utilisation de dopants
			In ₂ O ₃	H ₂ / NH ₃ / CO ₂ /	N/A	400 °C	[50] Compétition des espèces
			SnO ₂	Cétones	100 ppb	TP & 300 °C	[49] Utilisation d'UV
			Alcools				
		OM-H	ZnO-CuO	H ₂ S	0.9 ppm	500 °C	[75] Nanofibres
			TiO ₂ /PVAc	NO ₂	50 ppb	300 °C	[53] Nanofibres poreuses
			SnO ₂ /PVAc	CO			
			SnO ₂ -NiO	H ₂	50 ppb	300 °C	[56] Nanofils
			Co ₃ O ₄ -SnWO ₄	Éthanol	100 ppm	RT	[76]
			In ₂ O ₃ -ZnCoO ₄	n-Butanol	100 ppb	200 °C	[54]
	CP	pTh/pDpTh	NH ₃ /VOC	N/A	25 °C	[77]	
		Poly(pyrrole)	Éthanol	2265 ppm	30 °C	[78]	
		Poly(Ethylene oxyde)	n-Hexane	1.73 kPa	TP	[79]	
		pTh	NH ₃	0.5 ppm	TP	[62]	Dépôt par couches moléculaires
		CPC	Styrène/Butadiène	Méthanol	<2000 ppm	TP	[80] Matrice de polymères
			EEA	CCl ₃	N/A	TP	[31]
			PEBAX	Toluène			
	2D	Graphène	NO ₂	Molécule	TP	[63]	Détection moléculaire
	Grille Catal.	Palladium	H ₂	40 ppm	150 °C	[65]	Première démonstration
		SnO _x	NO ₂	50 ppm	180 °C	[69]	Démonstration HFGFET
		ZnO	NO ₂ /H ₂ S	20 ppm	180 °C	[70]	Amélioration HFGFET
	Grille Poly.	Poly(EVA)	Toluène	N/A	20 °C-65 °C	[71]	
		Poly(SB)	Éthanol				
		PVK	H ₂ O				
	OSC	TIPS-Pentacene	NO ₂	20 ppb	TP	[72]	LOD similaire aux OM
		Calixarene / DDFTTF	Alcools	200 ppm		[73]	Sélectivité contrôlée
		Calixarene / PQT-12	Éthanol	10 ppm	TP	[74]	Électronique flexible
			Toluène				

2.3.3 Dispositifs mécaniques

Les capteurs mécaniques, principalement gravimétriques, mesurent la masse des molécules adsorbées à leur surface. Cette section présente les dispositifs mécaniques acoustiques ainsi que les poutres suspendues. Le Tableau 2.3 présente un comparatif entre les principaux dispositifs mécaniques issus de la littérature.

Dispositifs acoustiques

Depuis les années 1950, les dispositifs mécaniques occupent une place centrale en détection, depuis l'invention de la microbalance à quartz (QCM) par Sauerbrey [81]. Les QCMs reposent sur un cristal piézoélectrique, généralement du quartz, recouverts de deux électrodes, dont la fabrication est compatible avec les technologies CMOS. Leur fréquence de résonance varie selon la masse adsorbée suivant l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho\mu}}\Delta m. \quad (2.1)$$

Cette relation montre que la sensibilité est proportionnelle au carré de la fréquence de résonance f_0 et inversement proportionnelle à l'aire A du cristal. Cette relation conduit naturellement au développement de dispositifs micrométriques et nanométriques avec l'utilisation de matériaux rigides, capables d'atteindre des fréquences de résonance élevées. Les dispositifs à ondes acoustiques de volume (BAW) et les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) sont des variantes des QCMs. Les premiers exploitent des modes en cisaillement tandis que les seconds exploitent des ondes de surface générées par des électrodes interdigitées. Leurs fréquences d'opération est typiquement de l'ordre des MHz [82, 83], et certains BAW atteignant même la centaine de MHz [84]. Ces dispositifs détectent des variations de masse infimes, mais leur performance chute en présence d'air à cause de l'amortissement visqueux [85]. Les plus sensibles ont démontré la capacité de détecter des variations de masse de l'ordre de 20 zg à température cryogénique et vide poussé [84].

Les capteurs gravimétriques ne présentent pas de sélectivité intrinsèque, leur principe de fonctionnement reposant uniquement sur l'adsorption de masse à la surface. La discrimination entre espèces chimiques est donc assurée par la fonctionnalisation de la surface sensible avec des matériaux appropriés. À titre d'exemple, Lu *et al.* ont fonctionnalisé six QCMs à l'aide de polymères et de polypeptides afin de distinguer six VOCs, incluant l'acide acétique et le benzène [86]. D'autres études ont recours à des polymères conducteurs, tels que le PANI, pour la détection d'alcools aliphatiques, avec une sensibilité atteignant 38 ppm Hz⁻¹ pour l'éthanol [87]. L'équipe de Papadopoulou a utilisé une matrice de huit micro-balances

fonctionnalisées avec des dérivés de polypyroles pour déterminer le niveau de fraîcheur d'aliments [88].

D'autres techniques ont été utilisées afin d'augmenter la sensibilité. L'ajout de matrices poreuses d'alumine (Al_2O_3) par sol-gel puis recouvertes de polymère de type PEI augmentent la surface d'interaction ce qui a permis d'abaisser la limite de détection à 100 ppb au méthannethiol [89]. Des calixarènes fonctionnalisés avec neuf groupements chimiques ont été utilisés pour fonctionnaliser des micro-balances. Cela a permis de mesurer sélectivement des molécules aromatiques et des cétones en plus d'obtenir une sélectivité accordable [90]. Des monocouches de pentacène, ont été utilisées pour améliorer la réponse aux composés aromatiques tels que le benzène ou le toluène [82]. Des capteurs SAW fonctionnalisés par des polymères conducteurs et des nanotubes de carbone ont également montré une bonne sélectivité entre composés organiques volatils et gaz inorganiques [83].

Poutres suspendues

Parallèlement, d'autres capteurs exploitent des poutres suspendues micro-usinées à partir de Si, SiO_2 , Si_3N_4 , ou de polymères moulés [91]. Ces dispositifs peuvent fonctionner en régime statique ou dynamique [92]. En mode statique, l'adsorption de molécules sur une surface fonctionnalisée induit un stress, entraînant une déflexion qui est directement mesurée. En mode dynamique, la détection est basée sur le décalage de fréquence de résonance, dont la sensibilité est donnée par

$$\frac{\Delta f}{\Delta m} = -\frac{f_0}{2m_0}. \quad (2.2)$$

La sensibilité dépend donc de la fréquence propre f_0 , elle-même liée au module de Young du matériau, ainsi que de la masse initiale m_0 . La résonance est généralement mesurée par effet Doppler optique [91]. La fonctionnalisation par couches sensibles, tel que des polymères ou des oxydes, introduit cependant un amortissement et une augmentation de la masse qui dégradent les performances [93]. Pour palier à ce problème, certaines poutres sont fabriquées entièrement à partir de matériaux sensibles, comme les oxydes nanoporeux d'aluminium [94] et de titane [95], ou des polymères [91]. Cette approche diminue la masse, mais dans le cas des polymères, leur faible module de Young, soit trois ordres de grandeur plus bas que celui des matériaux inorganiques, réduit la sensibilité. Un compromis reste donc nécessaire entre sensibilité, robustesse et choix du matériau.

Tableau 2.3 Tableau comparatif des dispositifs mécaniques selon leur LOD et température d'opération.

Méthode	Type	Matériaux	Gaz	LOD	Tem.	Réf	Notes	
Gravimétrie	QCM	Pentacène	VOC	<700 ppm	TP	[82]		
		PBMA	VOC	N/A	TP	[86]		
		Polypeptides						
	SAW	PANI	Alcools	2000 ppm	TP	[87]	Sol-gels	
		Al ₂ O ₃ /PEI	CH ₃ SH	100 ppb	TP	[89]		
		Calixarène	VOC, Alcools	N/A	TP	[90]		
		PDMS, PBD, PEUT	Octane, Toluène, Propanal	<50 ppm	TP	[96]	Sélectivité accordable	
		PEUT/CNT	Toluène	1.7 ppb	TP	[83]	Sensible aux VOCs,	
		PECH/CNT	Octane	7.4 ppb			Insensible aux inorganiques	
		PECH, PEI	VOC, H ₂ O	0.1 ppm,0.4 ppm	TP	[97]	Matrice de capteur	
		BAW	SiC	Xe	20 zg	4.2 K	[84]	Vaccum
			Cu2+/11-MUA	Dimethyl methyl phosphonate	100 ppb	TP	[98]	
	Poutres		ZnO/Ni	Diéthylamine	10 ppm	TP	[99]	Nanotiges et nanotubes
		PDMS	n-Octane	N/A	N/A	[100]		
		PEO, PEVA, PVA	Aromatiques, Cétones, Alcanes, Alcools	N/A	TP	[101]		
PMMA, PC		VOC	N/A	TP	[91]	Micro moulage		
Al ₂ O ₃		H ₂ O	50 ppm	TP	[94]			
TiO ₂		RDX, TNT	0.8 ppb	TP	[95]			

2.3.4 Dispositifs optiques

Les dispositifs optiques pour des applications de capteurs de gaz se basent sur l'interaction lumière matière. Leur principe de fonctionnement repose sur différents mécanismes de détection, dont la variation d'intensité de lumière, de longueur d'onde ou de polarisation afin de mesurer plusieurs propriétés physiques, tel que l'indice de réfraction, ainsi que des propriétés géométriques. Les capteurs optiques sont toujours composés d'au moins trois composantes, soit une source de lumière, le capteur ainsi qu'un détecteur optique.

Le Tableau 2.4 présente un comparatif entre les principaux dispositifs optiques pour la mesure de gaz issus de la littérature.

Dispositifs par absorption

Les capteurs à absorption reposent sur l'exploitation des raies d'absorption propres à chaque gaz. Ces raies, issues des transitions vibrationnelles et rotationnelles des molécules, se situent principalement entre $1\text{ }\mu\text{m}$ et $25\text{ }\mu\text{m}$ [102], et constituent une signature spectrale caractéristique. L'intensité de l'absorption suit la loi de Beer-Lambert et dépend directement de la concentration du gaz ainsi que de la longueur du chemin optique. La détection simultanée de plusieurs raies, où l'analyse de spectres se chevauchant, permet d'identifier des mélanges gazeux complexes. Ces capteurs à absorption constituent aujourd'hui la principale catégorie de dispositifs utilisés dans l'industrie pour l'analyse en temps réel.

Des chercheurs du *NIST* ont mis au point une méthode en espace libre basée sur la spectroscopie à double peigne de fréquence pour la détection des gaz atmosphériques [103]. Le faisceau d'un peigne de fréquence est réfléchi sur un rétro-rélecteur placé à 300 m, offrant un aller-retour optique de 600 m. Cette configuration permet de mesurer les concentrations moyennes de CO_2 , N_2O et H_2O sur plusieurs jours, avec une précision de 0.5 ppb. La grande précision découle de la longue distance d'interaction, bien que le bruit atmosphérique devienne limitant au-delà d'une certaine distance.

À l'opposé des mesures en espace libre, les dispositifs à absorption par onde évanescente (OEv) sont intégrés sur fibre ou sur puce. L'onde évanescente correspond à la fraction du champ optique située à l'extérieur du guide d'onde, définie par le ratio de champ évanescent (EFR). Cette portion interagit avec le gaz et s'atténue selon la concentration et la longueur d'interaction. La sensibilité dépend directement de la puissance optique en interaction avec le gaz. Les fibres effilées ou en D offrent une faible sensibilité [104] dû à un EFR de 0.001 [105] avec une limite de détection du méthane de 2.5 %, contre 5 ppm en espace libre [106]. Pour accroître la sensibilité, des guides d'onde sur puce ont été développés pour une maximisa-

tion du EFR. Les guides d'ondes à fente atteignent un EFR de 0.28, offrant les meilleures performances [107]. Ces dispositifs conviennent à la détection sélective d'un gaz particulier, chaque guide étant conçu pour une longueur d'onde précise. Pour plusieurs gaz, il faut autant de sources et de guides optimisés, ce qui complique l'intégration photonique. L'intégration de plusieurs sources sur une plateforme photonique est généralement limitée à quelques dizaines [108] et est d'autant plus complexe, puisque les matériaux disponibles sont souvent limités à une plage spectrale donnée [109]. Par exemple, le silicium sur isolant guide de $1\ \mu\text{m}$ à $3.6\ \mu\text{m}$, tandis que le CaF_2 sur germanium couvre de $2\ \mu\text{m}$ à $12\ \mu\text{m}$ [110]. De plus, les pertes de propagation, de l'ordre de $1\ \text{dB cm}^{-1}$, exigent des puissances d'entrée élevées et limitent la longueur des guides [111].

Dispositifs interférentiels

Les capteurs interférométriques reposent sur la superposition cohérente d'ondes électromagnétiques. Un déphasage entre deux ondes crée une interférence constructive ou destructive, modifiant l'intensité lumineuse détectée. Ce déphasage dépend de la variation du chemin optique, liée à l'indice de réfraction et à la longueur d'interaction. Les mesures par interférence sont particulièrement sensibles, dont le LIGO est l'exemple le plus remarquable. Cette expérience permet de mesurer des variations de chemin optique de l'ordre de la taille d'un proton dans le but de mesurer les ondes gravitationnelles [112]. Ce type de dispositif n'est toutefois pas adapté à la détection de gaz en raison de sa taille kilométrique.

Toutefois, pour des applications de mesures de gaz intégrés, des dispositifs de type Mach-Zehnder (MZI) sur puce ont été développés. L'une des branches du MZI est recouverte d'un matériau sensible, modifiant localement l'indice de réfraction et générant un déphasage entre les deux branches. Lorsque les deux ondes se recombinent, l'intensité de sortie est proportionnelle à l'équation suivante

$$\frac{I}{I_0} = \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}L(n_2 - n_1) + \phi_0\right). \quad (2.3)$$

où λ est la longueur d'onde, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux branches et ϕ_0 la phase initiale. Le groupe de Dullo *et al.* ont utilisé un polymère de styrène-acrylonitrile (SAN) avec des additifs de cryptophane-A, afin de détecter sélectivement le méthane. Avec ce dispositif, ils ont obtenu une limite de détection de 17 ppm [113]. D'autres études ont intégré des matériaux poreux, tels que les MOF sur SiO_2 [114], des polymères à base de PC [115], ou employés directement des fibres optiques à cœur creux [116]. Laplatine *et al.* ont démontré la détection de neuf VOCs à l'aide d'une matrice de 64 MZIs fonctionnalisés

avec des biorecepteurs peptidiques [108], en ayant comme but de fabriquer un nez artificiel optique. Les MZI présentent toutefois des limites. Leur réponse sinusoïdale conduit à une sensibilité nulle lorsque la différence de phase atteint π , ce qui rend la réponse du MZI ambiguë suite à une variation de concentration. Des techniques de démodulation plus complexes, par l'utilisation de coupleurs 3×3 , permettent une détection cohérente à 120° afin d'éviter les points où la sensibilité est nulle [117]. Cependant, cette technique augmente le nombre de détecteurs significativement.

Les cavités résonantes constituent une autre approche interférométrique. Contrairement aux MZI, ces cavités recyclent les champs électriques dans l'espace de résonance. Ces champs se superposent alors, ce qui génère de l'interférence constructive à des longueurs d'onde précises, appelées résonances. Ces résonances dépendent de la taille de la cavité (d) ainsi que de l'indice du milieu (n), et ces paramètres sont modifiés par l'interaction avec des molécules volatiles. Le décalage en longueur d'onde de ces résonances varie ainsi selon l'équation suivante [118] :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta n}{n}. \quad (2.4)$$

Les résonateurs optiques les plus performants sont sans doute les microsphères. Celles-ci confinent aisément les champs électriques et les pertes y sont faibles. Les microsphères atteignent des facteurs de qualité jusqu'à 10^9 [119], mais sont difficiles à intégrer sur puce. Les résonateurs à micro-anneaux ou micro-disques, en revanche, sont compatibles avec les circuits photoniques. Ces trois géométries possèdent l'avantage d'un bon confinement lié à la géométrie ainsi que de faibles rugosités de surface intrinsèquement liées aux procédés de fabrication. Des dispositifs basés sur des résonateurs à micro-anneaux sur puce ont été développés en Si sur SiO_2 recouvert de polymère ayant des facteurs de qualité de 10^5 [120]. Le groupe de Fu *et al.* ont mesuré qu'à haute concentration d'acétone le mécanisme de détection dominant est la variation d'indice de réfraction. D'autres groupes ont corroboré ces résultats avec des microdisques en SU-8 [121]. Les travaux de Lemieux-Leduc et Bianki ont permis de démontrer que la libération mécanique de résonateurs en micro-disques de SU-8 double la sensibilité comparativement aux mêmes structures contraintes [118, 122]. Ce relâchement permet aussi de compenser la sensibilité thermique lorsque les coefficients thermo-optiques et d'expansion thermique sont opposés [123]. Ces structures restent toutefois difficiles à fabriquer, nécessitant des polymères compatibles avec les procédés plasma et à encapsuler puisqu'une fibre effilée est nécessaire. Toutefois, des techniques d'impression par jet d'encre envisagent la possibilité de fabriquer des micro-disques libérés à partir d'une grande variété de polymères tout en étant intégrable sur circuit photonique [122].

Les cavités Fabry-Perot forment un dernier type de résonateur dont les facteurs de qualités

sont les plus faibles. Ces faibles facteurs de qualités sont dus tant à la géométrie qu'aux difficultés supplémentaires de fabrication pour minimiser la rugosité et obtenir des miroirs parallèles. Ce résonateur est composé de deux miroirs et a été intégré à l'extrémité de fibres optiques par des polymères. La réflectivité des miroirs y est déterminée par les coefficients de Fresnel. Certains groupes y ont intégré des polymères tels que du PMMA [124], PVA [125] ainsi que du PHMB [126]. Toutefois, ces polymères intégrés au bout de fibres optiques se délaminent après plusieurs cycles [127], limitant la durée de vie des dispositifs. Pour pallier ce problème, le polymère a été intégré dans un canal microfluidique [18, 128]. La mesure est effectuée en y greffant des miroirs de Bragg de chaque cotés composés de trois interfaces silicium-air gravés verticalement dans le silicium. Ces miroirs de Bragg forment une cavité Fabry-Perot dont la cavité optique est le canal microfluidique. Cette configuration forme une cavité Fabry-Perot gravée verticalement, sensible aux déformations du polymère injecté. Il a été observé que le gonflement mécanique produit une réponse jusqu'à dix fois plus forte que le simple changement d'indice de réfraction [18, 124]. Le gonflement est cependant limité par la flexibilité des murs, mais l'intensité de cette limite n'a pas été rapportée. Une matrice de huit cavités, chacune avec un polymère distinct, a démontré la détection de mélanges gazeux [128].

Autres techniques de transduction optiques

Les méthodes énumérées précédemment reposent principalement sur les interactions physiques d'adsorption et de van der Waals, qui sont des interactions très faibles. La colorimétrie est une approche se basant sur des interactions intermoléculaires beaucoup plus fortes, telles que les liaisons ioniques et covalentes [129]. Avec cette méthode, la présence d'un gaz modifie la couleur du capteur, permettant ainsi la détection de faibles concentrations [129, 130]. Déployés sous forme de matrices, ces capteurs utilisent des pigments nanoporeux [131], des porphyrines [132] ou des indicateurs redox [133]. Chaque élément de la matrice possède une sensibilité différente, de sorte qu'un ensemble de réponses permet d'identifier plusieurs composés volatils à la fois. La lecture peut se faire simplement à l'aide d'une caméra RGB ou même à l'œil nu, ce qui rend la méthode particulièrement accessible. Cependant, les réactions sont souvent irréversibles, ce qui limite ces dispositifs à un usage unique. Ainsi, bien que pratiques et faciles à intégrer, ces capteurs conviennent surtout aux applications ponctuelles, et non aux mesures continues.

La résonance plasmonique de surface (SPR) est une méthode utilisée pour l'analyse des interactions moléculaires en temps réel. Cette méthode se base sur l'excitation des plasmons de surface, une oscillation collective d'électrons, à une interface métal-diélectrique [134]. Cette

méthode est surtout sensible aux variations d'indice de réfraction, avec des résolutions allant jusqu'à 10^{-7} RIU [135, 136]. Brenet *et al.* ont développé un nez artificiel SPR composé d'une matrice de 225 capteurs individuels à sensibilité croisée provenant de *Aryballe Technologies* [137]. Ils ont montré qu'il est possible d'identifier 64 VOCs différents ainsi que des mélanges. Une limite de détection de 375 ppb a été calculée pour l'octan-1-ol. Ils ont aussi noté que la réponse temporelle offre une information de meilleure qualité comparativement à la réponse stationnaire.

Tableau 2.4 Tableau comparatif des dispositifs optiques selon leur LOD. Les température d'opération sont toutes à température pièce. OEv :Ondes Évanescentes

Méthode	Type	Matériaux	Gaz	LOD	Réf	Notes
Absorption	Espace libre	N/A	CO ₂ , N ₂ O, H ₂ O	0.5 ppb	[103]	
	Espace libre	N/A	CH ₄	5 ppm	[106]	
	OEv	Cryptophane	CH ₄	2.5 %	[138]	Fibre
	OEv	SnO ₂	IPA	300 ppb	[139]	Fibre
	OEv		CO ₂	2 ppm	[111]	Guide d'onde en Si sur Al ₂ O ₃
	OEv		CH ₄	78 ppm	[140]	Guide d'onde en Si sur SiO ₂
Interférence	MZI	Aucun	CO ₂	0.2 %	[116]	Fibre Optique à cœur creux
	MZI	Biorecepteurs peptidiques	VOC	ppm	[108]	64 MZI en parallèle
	MZI	SAN + Criptophane-A	Méthane	17 ppm	[113]	
	MZI	Polycarbonate	Pyridine	476 ppb	[115]	
	MZI	MOF de type ZIF-8	Éthanol	740 ppb	[114]	
	Micro-anneau	PHMB	CO ₂	20 ppm	[141]	
	Micro-anneau	PDMS	Toluène, Acétone	10 ppm	[142]	
	Micro-anneau	Poly(2-vinyl pyridine)	Acétone	100 ppb	[120]	
	Micro-disque	SU-8	Humidité	0.03 %	[121]	Disque non libéré
	Micro-disque	SU-8	Humidité	11 ppm	[118]	Disque libéré
	Micro-disque	PHMB	Humidité	14 ppm	[122]	Disque libéré
	FPI	PMMA	Éthanol et acétone	2 ppm	[124]	Extrémité de fibre optique
	FPI	PEI/PEVA	CO ₂	N/A	[125]	Extrémité de fibre optique
	FPI	PHMB	CO ₂	50 ppm	[126]	Extrémité de fibre optique
	FPI	PDMS- PDPS,	m-Xylène,	1.6 ppm ,	[18]	Miroirs de Bragg sur Si
		PDMS	Cyclohexane	6.3 ppm		
	FPI	PDMS, PEG,	IPA,	28 ppm,	[128]	Miroirs de Bragg sur Si
		SU-8	H ₂ O	13.5 ppm		
Colorimetrie	Pigments	Pigments nanoporeux	16 composés	50 ppm	[131]	Identification
		Porphyrine	4 VOCs	500 ppb	[132]	Quantification
		Fluorophore			[143]	
SPR	Indicateur Redox	Amberlyst-15	Tripéroxyde de triacétone	50 ppb	[133]	
		225 composés	64 VOCs	375 ppb	[137]	Sensibilité croisée

2.3.5 Sommaire des techniques de transduction

L'objectif de cette analyse des techniques de transduction est d'identifier une approche adaptée à l'élaboration d'un nez artificiel intégrable. Dans ce contexte, trois grandes familles de dispositifs ont été explorées, soit les systèmes électroniques, mécaniques et optiques. Chaque famille présente des atouts clairs, mais aussi des limitations structurelles. La comparaison détaillée permet de mettre en évidence les contraintes liées à l'intégration, à la sélectivité fonctionnelle et à la performance en environnement ambiant. Ces contraintes orienteront progressivement vers l'utilisation de cavités Fabry-Perot fonctionnalisées avec des polymères.

Les capteurs électroniques à base d'oxydes métalliques constituent depuis longtemps une solution accessible pour la détection de gaz. Les oxydes métalliques présentent des sensibilités élevées, mais leur fonctionnement nécessite généralement des températures élevées, ce qui augmente la consommation énergétique et limite leur utilisation dans des systèmes portables. De plus, la diversité chimique de ces matériaux est restreinte, ce qui complexifie l'exploration pour des applications à plusieurs gaz. Cependant, les hétérostructures et les hétérojonctions ont nettement accru la sensibilité, la sélectivité et la détection différenciée des VOCs, ce qui leur permet un avenir prometteur à condition d'avancées en efficacité énergétique.

Les capteurs électroniques à base de polymères conducteurs permettent une détection à température ambiante. Bien que leurs limites de détection soient généralement plus élevées, ils offrent une bonne sélectivité provenant de la grande variété d'interactions chimiques ajustables par la synthèse de polymères et par la fonctionnalisation avec des molécules hôtes capables de moduler l'adsorption des gaz. Cependant, les mesures électriques reposent souvent sur l'ajout de dopants ou d'additifs conducteurs.

Néanmoins, les dispositifs électroniques sont prometteurs pour la réalisation de nez artificiels et de nombreux prototypes à base d'oxydes métalliques et de polymères ont déjà été démontrés [49,60,144]. À titre d'exemple, la plus vaste matrice rapportée de polymères conducteurs destinée à un nez artificiel comprenait 31 polymères distincts, pour un total d'environ 65000 éléments sensibles [145].

Les capteurs mécaniques fonctionnent, eux aussi, à température ambiante, ce qui en fait une approche attractive pour les dispositifs à faible consommation énergétique. Malgré leur grande sensibilité, plusieurs limites demeurent. Par exemple, lorsqu'un polymère est utilisé comme couche fonctionnelle, il augmente la masse effective du résonateur, ce qui réduit la fréquence de résonance et donc la sensibilité [146]. De plus, à pression atmosphérique, les pertes par amortissement visqueux de l'air diminuent fortement le facteur de qualité [93]. Les pertes viscoélastiques intrinsèques aux polymères aggravent encore le phénomène [85]. En pratique,

ces effets imposent soit de fonctionner sous vide, soit d'accepter des performances réduites. Ainsi, même si ces dispositifs présentent un excellent potentiel théorique, leur usage dans des systèmes intégrés à plusieurs capteurs reste limité.

Les systèmes de transduction optique constituent une approche alternative. Parmi ceux-ci, la colorimétrie et la SPR apparaissent comme des méthodes prometteuses pour le développement d'un nez artificiel. Toutefois, dans le cas de la colorimétrie, les performances actuelles sont principalement limitées par la nature des transducteurs chimiques réversibles, plutôt que par la méthode de transduction optique elle-même. De plus, l'intégration de cette technique sous la forme d'un capteur sur puce demeure contraignante, en raison de la nécessité d'utiliser des caméras pour la détection. En ce qui concerne la SPR, le principe de mesure repose essentiellement sur des variations de l'indice de réfraction. Or, ces variations sont généralement plus faibles que les déformations mécaniques induites par le gonflement des matériaux sensibles. Pour ces raisons, ces deux approches ne seront pas retenues dans le cadre de ce travail.

Les dispositifs à absorption, basés sur les signatures spectrales des gaz, permettent une détection sélective spécifique. Cependant, leur intégration est limitée par la disponibilité de sources infrarouges compactes et de matériaux transparents dans ces gammes de longueur d'onde, ce qui fait que cette méthode est plus adaptée pour la mesure sélective et précise de gaz individuels. De plus, les spectres d'absorptions deviennent rapidement complexes lors de mélanges gazeux par la superposition des multiples raies d'absorptions.

Pour une mesure à plusieurs gaz, les dispositifs interférentiels ont un net avantage, étant limité par la chimie plutôt que par la source lumineuse. Des matrices de MZI intégrées sur puce de silicium ont démontré la détection à plusieurs gaz en utilisant la variation d'indice de réfraction de biorecepteurs peptidiques [108]. Bien que cette méthode semble prometteuse, il a été montré que le gonflement de polymère pouvait avoir, dans certains cas, jusqu'à dix fois plus d'impact que la variation d'indice de réfraction. La démonstration a été effectuée tant avec des micro-disques que des cavités Fabry-Perot. Les disques, étant suspendus, sont libres de se déformer contrairement aux cavités Fabry-Perot, qui sont contraintes par des miroirs déformables, dont l'amplitude de cette contrainte reste à déterminer. Les cavités Fabry-Perot gravées dans le silicium ont l'avantage d'être insensible à la délamination comparativement aux fibres optiques avec embouts fonctionnalisés par des polymères. Elles apparaissent donc comme une voie prometteuse pour combiner sensibilité, stabilité et intégration photonique.

Nous avons vu qu'au niveau des systèmes olfactifs biologiques, la sélectivité ne repose pas sur des récepteurs parfaitement spécifiques, mais sur une réponse issue d'un ensemble de capteurs à sensibilité croisée. Ainsi, l'usage de polymères fonctionnels s'avère particulièrement perti-

ment. Les polymères offrent une grande versatilité chimique et sont facilement synthétisables pour ajuster leur affinité vis-à-vis de molécules ciblées, tout en fonctionnant à température ambiante. Les polymères offrent aussi un avantage pour la détection des VOCs, composés souvent peu réactifs et faiblement polaires, pour lesquels les oxydes métalliques présentent une sensibilité limitée [146]. De plus, les polymères ont démontré de bonnes performances, tant dans les capteurs électroniques qu’optiques. Pour les capteurs optiques, les polymères ont démontré dans plusieurs cas que le gonflement et le changement d’indice de réfraction sont des propriétés exploitables.

Toutefois, chaque technologie impose des compromis. Les dispositifs électroniques nécessitent souvent une matrice conductrice, les capteurs mécaniques voient leur sensibilité diminuer par l’augmentation de masse effective et les pertes viscoélastiques, et les micro-disques optiques posent des défis d’intégration dans les procédés de fabrication. Les cavités Fabry-Perot verticalement gravées dans le silicium permettent de contourner plusieurs de ces contraintes. Fonctionnalisées en fin de procédé, elles ne requièrent pas de compatibilité matériau en amont et n’ont pas besoin de dopants conducteurs. Elles offrent ainsi une plateforme stable, intégrable et adaptée à la détection par gonflement et variation d’indice de réfraction. Le principal défi devient alors la maîtrise de la fabrication, puisque la rugosité des miroirs et la verticalité des parois influencent directement les performances optiques. La suite de cette revue de littérature se concentrera sur la fabrication de cavités Fabry-Perot, plus précisément axée sur la performance optique et l’intégration avec polymères.

2.4 Usinage du silicium pour une fabrication de cavités Fabry-Perot

Dans la section précédente, nous avons montré que les cavités Fabry-Perot gravées dans le silicium constituent une plateforme prometteuse pour la réalisation d’un nez artificiel. Leur performance dépend toutefois de la qualité de fabrication. La rugosité des surfaces est la principale source de pertes optiques [147], mais l’alignement des miroirs [148] et leur réflectivité [149] jouent aussi un rôle déterminant. L’objectif est donc de déterminer une méthode de fabrication assurant un alignement des miroirs de qualité, une rugosité de moins de $\lambda/20$ (pour des composants à qualité optique), ainsi qu’une réflectivité élevée, tout en permettant l’intégration de polymères et des composantes d’encapsulation.

2.4.1 Fabrication de miroirs verticaux

Les miroirs verticaux sont particulièrement intéressants pour les microsystèmes optiques, car ils permettent l’alignement des fibres optiques dans le plan. Plusieurs procédés existent

pour les fabriquer. La gravure profonde à ions réactifs (DRIE) a été utilisée par Marxer *et al.* pour réaliser des miroirs destinés à un commutateur optique [150], la réflectivité étant améliorée par un dépôt métallique. D'autres groupes ont opté pour des miroirs de Bragg afin d'augmenter la réflectivité. Plusieurs groupes ont utilisé le procédé Bosch [147, 151, 152], tandis que Pruessner *et al.* ont employé une gravure cryogénique pour produire des miroirs de Bragg planaires [153]. Dans une approche apparentée, Bourouina *et al.* ont développé des miroirs cylindriques pour augmenter la stabilité optique des résonateurs [154, 155].

Ces méthodes présentent un avantage important puisqu'elles permettent de fabriquer les miroirs et les composants associés, tels que les tranchées pour fibres optiques et les microcanaux destinés aux polymères, en un même procédé. Cependant, elles souffrent d'une rugosité de surface élevée et d'une déviation angulaire des parois, inhérentes à la gravure DRIE [156, 157]. Lipson *et al.* ont montré qu'un rapport d'aspect de gravure de 1 pour 200 entraîne un angle de déviation minimal de 0.29° [148]. St-Gelais *et al.* ont noté qu'une déviation aussi faible que 0.06° conduit à une rugosité équivalente supplémentaire de 10 nm [147]. Ces irrégularités limitent la performance optique des cavités.

Pour réduire la rugosité et améliorer la verticalité, plusieurs stratégies ont été proposées. Song *et al.* ont utilisé un faisceau d'ions pour lisser les parois, réduisant la rugosité de 153 nm à 7.7 nm [157]. Bien que très efficace, cette méthode chronophage est complexe à déployer à grande échelle. Une autre option consiste à combiner la gravure DRIE avec une gravure anisotrope liquide au KOH ou au TMAH et l'utilisation d'une gaufre de silicium orientée (110) [148, 156, 158]. Cette approche combine la liberté géométrique de design du procédé DRIE tout en bénéficiant de la faible rugosité offerte par une gravure anisotrope liquide. Elle a permis d'obtenir des rugosités de surface de l'ordre de 10 nm et une déviation de paroi verticale de l'ordre de 0.01° [156].

La gravure anisotrope seule peut également produire des murs verticaux bien alignés, comme l'ont montré Uenishi *et al.* en utilisant du silicium (110) et une solution de KOH [159]. Ces méthodes sont employées dans plusieurs domaines, notamment la fabrication de dispositifs pour l'imagerie à contraste de phase aux rayons-X [160, 161]. La fabrication de réseaux échelette est une autre exemple d'application de la gravure anisotrope liquide pour des composantes optiques [162]. Toutefois, malgré leur excellente qualité optique, ces procédés imposent des contraintes importantes sur la géométrie [156].

2.4.2 Gravure anisotrope liquide

La gravure humide du silicium est étudiée depuis les années 1950 dans le domaine des semi-conducteurs. L'intérêt initial pour la gravure isotrope a rapidement mené à l'étude de la

gravure anisotrope, où les taux de gravures sont fonction des plans cristallins. Les plans (111) sont généralement révélés, puisque ceux-ci se gravent à un plus faible taux [163]. Les premiers travaux significatifs sont rapportés par Lee et al. en 1969, utilisant un mélange d'hydrazine et d'IPA [164]. Dix ans plus tard, Bean a synthétisé les progrès de la gravure anisotrope, dont l'adoption du KOH, aujourd'hui un agent de gravure standard [165]. Bassous a ensuite démontré les premières applications pour les MEMS, tel que des têtes d'impressions à jets d'encre [166]. Une description détaillée des mécanismes physiques et chimiques sous-jacents n'ont toutefois été fournis qu'en 1990 par Seidel *et al.* [167]. Ils ont montré que la réaction de gravure exige deux liaisons pendantes, absentes sur les plans (111), mais présentes sur la plupart des autres plans cristallins.

Cette différence structurelle explique le contraste marqué des vitesses de gravure entre les plans cristallins. Les plans (111) gravent lentement, tandis que les plans (100) et (110) gravent rapidement. Une gaufre orientée (100) produit ainsi des cavités en V de 54.74° , alors qu'un substrat (110) génère des cavités en U à parois verticales et parallèles [168]. Parmi les agents de gravure courants, on retrouve le KOH, le TMAH et l'EDP [169, 170]. Seidel a mesuré des rapports de gravure, avec le KOH, de 160 :100 :1 pour les plans (110) :(100) :(111) à 20°C [167], et Kendall a rapporté des valeurs atteignant 400 :200 :1 à 85°C avec une solution similaire [171].

L'attrait pour ce type de gravure tient à la précision géométrique qu'elle offre grâce à l'auto-arrêt sur les plans (111). Elle permet aussi d'obtenir des surfaces très lisses. Uenishi a rapporté une rugosité de 10 nm [159] et Dutta 21.2 nm, réduite à 9.4 nm grâce à une séquence de gravure en deux étapes avec du KOH puis de l'EDP [170]. Ces amplitudes de rugosités sont suffisamment faibles pour qualifier ces surfaces de qualité optique tant dans le visible que l'infrarouge. De plus, ce type de gravure est adapté aux structures à fort rapport d'aspect dont Uenishi a obtenu un rapport d'aspect de 100 pour des parois de 200 μm de hauteur [159]. Une méthode à double gravure permet d'augmenter encore ce rapport [172].

Cette technique comporte toutefois deux défis majeurs. Le premier est l'alignement des dispositifs avec les plans cristallins, qui doit être réalisé avec une précision d'au moins 0.1° pour éviter la sous-gravure [173]. Plusieurs méthodes d'alignement ont été proposées, notamment la structure en peigne, la roue de chariot [168], ainsi qu'une méthode grossière basée sur l'ouverture circulaire développée par Finnegan, qui révèle un hexagone correspondant aux six plans (111) [160] ou bien le motif en fourche développé par Vangbo *et al.* [174]. Le second défi est lié à la géométrie des structures gravées. Si les structures concaves bénéficient de plans d'arrêt de gravure bien définis, la sous-gravure des structures convexes demeure problématique, comme l'ont montré Dong et Pal [175, 176]. Pour pallier cet effet, Bao et Jia ont

proposé l'ajout de structures de compensation de coins [177, 178]. Enfin, la géométrie du fond de gravure dépend fortement de la direction cristalline. Les directions $\langle 112 \rangle$ produisent des canaux en U, tandis que la direction $\langle 110 \rangle$ conduit à des cavités en V [179].

2.5 Conclusion

Cette revue de littérature a présenté les principes de fonctionnement des systèmes olfactifs biologiques, afin d'en tirer les éléments essentiels pour la conception d'un nez artificiel. Les systèmes olfactifs naturels reposent sur des neurones olfactifs fonctionnalisés par des protéines de type GPCR, capables d'interagir sélectivement avec des groupements chimiques. Cette sélectivité basée sur des groupements chimiques, plutôt que par molécule unique, entraîne une sensibilité croisée. C'est précisément cette propriété, combinée à un traitement de l'information, qui permet au système biologique de reconnaître et distinguer un large ensemble de composés volatils.

Pour reproduire ce comportement, nous avons examiné des approches électriques, mécaniques et optiques offrant un potentiel de miniaturisation et d'intégration. Parmi celles-ci, les méthodes optiques se distinguent par leur capacité à convertir de faibles variations physiques en signaux mesurables avec une grande sensibilité. En particulier, l'utilisation de polymères comme élément fonctionnel permet une détection réversible des gaz à température ambiante. Ces matériaux peuvent être synthétisés et fonctionnalisés dans le but de cibler des interactions chimiques spécifiques, ce qui offre une liberté quant à la fonctionnalisation du capteur menant à des capteurs visant des applications spécifiques [41].

Nous avons également vu que les cavités Fabry-Perot gravées verticalement constituent une plateforme prometteuse pour combiner interrogation optique et polymères sensibles. Leur fabrication peut être réalisée par gravure anisotrope liquide, permettant l'obtention de miroirs verticaux à faible rugosité dans le silicium orienté (110). Cependant, la littérature actuelle ne rapporte pas encore l'intégration complète de telles cavités, incluant encapsulation et fonctionnalisation, en s'appuyant uniquement sur cette technique de gravure. Le développement de cette intégration fera l'objet du Chapitre 5.

En nous appuyant sur les travaux portant sur les cavités Fabry-Perot fonctionnalisées par des polymères, il a été montré que le gonflement du polymère induit un signal environ dix fois plus important que la simple variation d'indice. Nous exploiterons principalement ce mécanisme de gonflement afin de maximiser la sensibilité des capteurs. Cette optimisation implique une analyse de la réponse optique de la cavité et du comportement mécanique suite à un gonflement du polymère. Ces considérations seront les sujets des travaux présen-

tés aux Chapitres 7 et 8.

CHAPITRE 3 PROPRIÉTÉS DES CAVITÉS FABRY-PEROT

Un résonateur optique est un dispositif qui permet de confiner et faire recirculer une onde électromagnétique. Seules les ondes respectant la condition de résonance du résonateur peuvent y rester stables tel que vu à la Figure 3.1. Lorsque deux plaques parallèles semi-réfléchissantes sont positionnées face à face, un interféromètre de Fabry-Perot est formé. Ce dispositif a été nommé suite aux travaux de Charles Fabry et Alfred Perot, qui en établirent le principe en 1899 [180].

Dans ce chapitre, nous présentons une analyse mathématique des cavités Fabry-Perot selon trois approches différentes afin de calculer les positions des pics de résonances ainsi que les spectres de transmissions. Nous allons débiter par la condition de résonance, en mettant l'accent sur les paramètres géométriques et matériels influençant les longueurs d'onde de transmission. Nous étudierons ensuite le spectre de transmission pour une onde plane, puis le comparons à une méthode matricielle. Ces méthodes permettent de déterminer les positions spectrales des interférences, mais elles décrivent mal la forme du spectre de transmission. Pour améliorer la description, nous utiliserons l'optique ondulatoire avec un faisceau gaussien, en plus de modéliser la rugosité. Ce chapitre sera conclu par un modèle simple reliant les déplacements spectraux aux variations de concentration et de température.

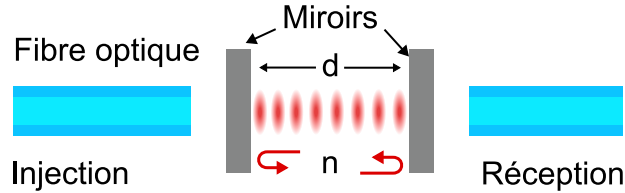


Figure 3.1 Cavité Fabry-Perot composée de deux miroirs semi-réfléchissants espacé d'une distance d et d'indice de réfraction n . La lumière est injectée et collectée à l'aide de fibres optiques.

3.1 Condition de résonances

Lorsque deux miroirs semi-réfléchissants sont séparés par une distance d , une onde est en résonance si elle reste en phase après un aller-retour dans la cavité. Cette condition de résonance s'écrit alors

$$m\lambda = 2nd, \quad (3.1)$$

où m est un entier représentant l'ordre de résonance, λ la longueur d'onde et n l'indice de réfraction. Cette relation exprime que le trajet optique d'un aller-retour doit être égal à un multiple entier de la longueur d'onde pour produire une interférence constructive. On s'intéresse aux effets des variations de la taille de la cavité (Δd) ainsi qu'au changement d'indice de réfraction du milieu (Δn) suite à un stimulus extérieur. En considérant de petites variations, on obtient :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta n \Delta d}{nd}. \quad (3.2)$$

Cette relation met en évidence l'amplitude de décalage des résonances en fonction des paramètres de la cavité. Dans la plupart des cas, le terme croisé ($\Delta n \Delta d$) est négligeable, et l'on simplifie ainsi :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta n}{n} \quad (3.3)$$

La condition de résonance offre donc une première estimation du décalage spectral induit par les variations de dimension ou d'indice. Cependant, elle ne rend pas compte de la dynamique de propagation de l'onde nous renseignant sur la forme de la réponse spectrale. Pour cela, nous considérons le cas d'une onde plane se propageant à travers la cavité à la section suivante.

3.2 Onde plane

Considérons maintenant la propagation d'une onde plane à l'intérieur d'un Fabry-Perot. Le champ électrique E d'amplitude E_0 d'une onde incidente s'écrit :

$$E = E_0 e^{-i\Delta\phi} \quad (3.4)$$

$$\Delta\phi = 2knd \cos \theta, \quad (3.5)$$

dont $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde et θ est l'angle de l'onde incidente. Le facteur de phase $\Delta\phi$ correspond à la différence de phase acquise par l'onde après un aller-retour dans la cavité. Lorsqu'une onde plane subit des multiples réflexions entre les miroirs, le champ transmis résulte de la somme des ondes successives :

$$\frac{E_t}{E_0} = t^2 e^{-i\Delta\phi} + t^2 r^2 e^{-2i\Delta\phi} + t^2 r^4 e^{-4i\Delta\phi} + \dots \quad (3.6)$$

$$\frac{E_t}{E_0} = \frac{t^2}{1 - r^2 e^{-i\Delta\phi}}. \quad (3.7)$$

Ici, r et t représentent les coefficients de réflexion et de transmission des miroirs. Cette série géométrique traduit la superposition cohérente des multiples réflexions internes. Pour déterminer la réponse observable, on s'intéresse à l'intensité, $I_t = E_t E_t^*$ au travers la cavité et s'écrit alors :

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \Delta\phi} \quad (3.8)$$

Cette expression met en évidence le caractère périodique de la transmission en fonction de la phase $\Delta\phi$. L'intensité est maximale lorsque la condition d'interférence constructive est remplie, soit $\Delta\phi = m\pi$, ce qui correspond à la condition de résonance précédemment obtenue par l'Équation (3.1). La forme générale de la transmission peut se réécrire :

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{1 + F \sin^2(\Delta\phi)} \quad (3.9)$$

où F est le facteur de finesse définie par :

$$F = \frac{4R}{(1-R)^2}. \quad (3.10)$$

La finesse ($\mathcal{F}$) caractérise la netteté des pics de résonance, c'est-à-dire que plus $\mathcal{F}$ est élevé, plus la cavité distingue efficacement deux longueurs d'onde voisines. La finesse est décrite par la relation suivante

$$\mathcal{F} = \frac{\pi}{2 \arcsin \frac{1}{\sqrt{F}}} \approx \frac{\pi}{2} \sqrt{F}. \quad (3.11)$$

Une relation plus pratique relie la finesse à l'intervalle spectral libre (FSR) et à la largeur à mi-hauteur (FWHM) [181] par

$$\mathcal{F} = \frac{FSR}{FWHM}. \quad (3.12)$$

Le facteur de qualité Q est un paramètre clé caractérisant la sélectivité spectrale d'un résonateur. Il est défini par :

$$Q = \frac{\lambda_0}{FWHM} \quad (3.13)$$

Un facteur Q élevé correspond à une résonance étroite, des pertes faibles et un bon confinement du champ. Pour tenir compte de la longueur de cavité, on rencontre aussi la définition

suivante [149] :

$$Q = \frac{2\pi d}{\lambda} \frac{\sqrt{R}}{1 - R}. \quad (3.14)$$

Cette relation souligne qu'augmenter la longueur de la cavité accroît Q sans pour autant améliorer la finesse du résonateur. La finesse dépend principalement des propriétés de fabrication, principalement de la réflectivité dont celle-ci est affectée par la rugosité et les pertes dans la cavité, alors que le facteur de qualité tient aussi compte de la longueur. La finesse constitue un indicateur plus pertinent pour comparer des dispositifs de géométries différentes ou fabriquées avec des procédés différents.

3.3 Méthode matricielle

La méthode matricielle permet de décrire la propagation des champs électromagnétiques E et H au travers d'un empilement de couches minces. Elle regroupe les propriétés optiques d'un système, composé de milieux d'épaisseur d_j et d'indice de réfraction n_j , en une matrice de transfert. Cette approche réduit ainsi le système entier à deux grandeurs mesurables, soit le coefficient de réflexion r et le coefficient de transmission t du système. Le développement détaillé de cette méthode est donnée dans MacLeod [182].

Au centre de la méthode se trouve la matrice caractéristique M_j de la couche j , qui relie les champs à son entrée et à sa sortie. L'admittance optique de la couche est notée η_j , et le déphasage introduit par la propagation est $\phi_j = kn_j d_j$, où k est le nombre d'onde dans le vide :

$$M_j = \begin{bmatrix} \cos \phi_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \phi_j \\ i\eta_j \sin \phi_j & \cos \phi_j \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

L'empilement de l couches est décrit par la multiplication ordonnée des matrices caractéristiques, reliant les champs au premier (E_a, H_a) et au dernier plan d'interface (E_b, H_b) :

$$\begin{bmatrix} \frac{E_b}{E_a} \\ \frac{H_b}{E_a} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^l \begin{bmatrix} \cos \phi_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \phi_j \\ i\eta_j \sin \phi_j & \cos \phi_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

Les champs sont normalisés de manière que la matrice ne dépende pas de leur amplitude absolue. Ici, η_s représente l'admittance du milieu de sortie. L'admittance effective du système,

vue depuis le milieu incident, est alors donnée par :

$$\eta_l = \frac{H_b}{E_b} = \frac{C}{B} \quad (3.17)$$

Une fois η_l connue, les coefficients de réflexion et de transmission s'obtiennent directement à partir de l'admittance η_0 du milieu d'incidence :

$$r = \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \quad (3.18)$$

$$t = \frac{2\eta_0}{\eta_0 B + C}. \quad (3.19)$$

Cette description en interfaces et en milieux rend la méthode matricielle particulièrement efficace pour analyser les filtres interférentiels, les miroirs de Bragg ainsi que les cavités Fabry-Perot.

3.4 Optique ondulatoire avec faisceau gaussien

Pour analyser la cavité dans un cadre d'optique ondulatoire, il est utile de tenir compte à la fois du couplage avec les fibres optiques et de la divergence du faisceau gaussien, qui introduisent des pertes supplémentaires. Le développement présenté ici suit le travail de Lipson *et al.* [148], ensuite bonifié par St-Gelais *et al.* [147].

Considérons d'abord un faisceau gaussien se propageant selon $\vec{z}$:

$$\hat{E}(k, x, y, z) = \frac{q_0}{\omega_0 q(z)} \exp \left\{ -i \left(k \frac{x^2 + y^2}{2q(z)} + kz \right) \right\} \quad (3.20)$$

$$q(z) = z + q_0 = z + i \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (3.21)$$

dont ω_0 est l'étrangement, k le nombre d'ondes ainsi que $q(z)$ le paramètre de faisceau.

Pour propager ce faisceau au travers d'un système multicouche, on le décompose en une superposition continue d'ondes planes, en introduisant les composantes transverses k_x et k_y . Cette décomposition est obtenue par transformée de Fourier :

$$E(k, k_x, k_y, z) = \int \int \hat{E}(k, x, y, z) \exp \{ -i(k_x x + k_y y) \} dx dy \quad (3.22)$$

$$= \frac{-q_0 2\pi i}{\omega_0 k} \exp \left\{ \left(-iq(z) \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{k} - ikz \right) \right\} \quad (3.23)$$

Chaque onde plane se propage ensuite indépendamment à travers l'empilement, ce qui permet

d'appliquer la méthode matricielle de la section précédente pour l'obtention du coefficient $t(\lambda)$. Le spectre de transmission d'un système optique pour un faisceau gaussien s'écrit alors :

$$T(\lambda) = \frac{|\langle E_{\text{fibre}} \cdot t, E_{\text{fibre}} \rangle|^2}{\langle E_{\text{fibre}}, E_{\text{fibre}} \rangle^2} \quad (3.24)$$

où E_{fibre} représente le mode fondamental de la fibre. La Figure 3.2 présente la forme du spectre Fabry-Perot obtenu par cette méthode.

3.5 Rugosité de surface

Située aux interfaces, la rugosité introduit des pertes et modifie la transmission des systèmes optiques. Pour en tenir compte dans les modèles, deux approches sont utilisées, soit les modèles statistiques de distribution de surface [183], ainsi que des modèles traitant la rugosité comme une couche mince effective introduisant de l'absorption [147]. Nous utiliserons cette deuxième approche, puisqu'elle s'intègre naturellement à la méthode matricielle présentée à la section 3.3.

Pour une interface présentant une rugosité de valeur moyenne quadratique σ_{RMS} , on introduit une couche effective d'épaisseur effective

$$d_{eff} = 2\sigma_{RMS}. \quad (3.25)$$

L'indice de réfraction comporte deux composantes, soit une partie réelle ainsi qu'une partie imaginaire. La partie réelle provient de l'approximation de Drude des milieux effectifs et la partie imaginaire est issue de la théorie de la diffusion de la lumière [147]. L'indice effectif résultant est donnée par

$$n_{eff} = \sqrt{\frac{n_1^2 + n_2^2}{2}} - i \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \frac{(n_1 - n_2)^2 (n_1 + n_2)}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}} \frac{d_{eff}}{\lambda_0} \quad (3.26)$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux milieux formant l'interface, et λ_0 la longueur d'onde dans le vide. La Figure 3.2 illustre le spectre de transmission d'une cavité Fabry-Perot pour des rugosités de surface variant de 0 nm à 30 nm. La configuration des couches minces est présentée au Chapitre 5. On observe qu'une augmentation de la rugosité entraîne un élargissement du FWHM ainsi qu'une diminution de l'amplitude des pics de résonance, traduisant une augmentation des pertes optiques. Le léger déplacement spectral des résonances avec la rugosité provient du modèle de couches virtuelles, qui augmente la longueur optique de la cavité. Il convient toutefois de noter que ce modèle atteint ses limites

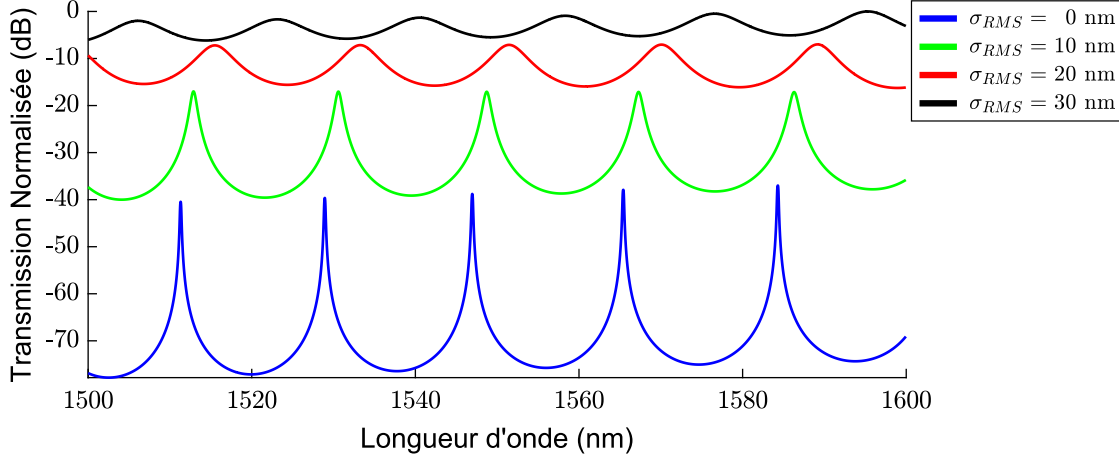


Figure 3.2 Spectres de transmission d'une cavité Fabry-Perot en fonction de la rugosité de surface des miroirs σ_{RMS} . Les miroirs sont constitués d'une couche d'or de 30 nm déposée sur 100 nm de silicium. Le modèle utilisé est l'optique ondulatoire avec la méthode matricielle.

lorsque l'amplitude de la rugosité devient comparable à l'épaisseur de la couche d'or, ici de 30 nm.

3.6 Stabilité des cavités Fabry-Perot

Deux miroirs de rayons R_1 et R_2 forment une cavité résonante de longueur L seulement si le faisceau se reforme après un certain nombre d'aller-retour. À l'aide des matrices de propagation des faisceaux (à ne pas confondre avec la méthode matricielle de la section 3.3), on montre qu'un résonateur est stable si et seulement si [184]

$$0 \leq g_1 g_2 \leq 1, \quad (3.27)$$

où

$$g_1 = \left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \quad (3.28)$$

$$g_2 = \left(1 - \frac{L}{R_2}\right). \quad (3.29)$$

Ce critère engendre trois configurations limites, illustrées à la Figure 3.3. Une cavité concentrique correspond au cas $g_1 g_2 = -1$, une cavité confocale à $g_1 g_2 = 0$, et une cavité planaire à $g_1 g_2 = 1$. Cette dernière, soit deux miroirs plans formant un Fabry-Perot, est stable au sens strict, mais extrêmement sensible aux perturbations mécaniques et à l'alignement [185].

Pour illustrer cette sensibilité, supposons que le miroir M_1 soit plan, donc $R_1 = \infty$. Une

mince déformation entraîne alors $R_1 = -\infty$, soit un miroir convexe de rayons quasi infini. Le produit $g_1 g_2$ dépasse alors 1, et la cavité devient instable. Cette perte de stabilité se traduit par une fuite du faisceau hors de l'axe optique, donc par des pertes accrues.

La sensibilité au désalignement se quantifie par l'angle de déviation maximal $\Delta\theta_d$ avant de générer des pertes par diffraction significatives [185, 186] :

$$\Delta\theta_d = \frac{(1 - g_2) \theta_1 - (1 - g_1) \theta_2}{1 - g_1 g_2}, \quad (3.30)$$

où θ_1 et θ_2 sont les rotations respectives des miroirs autour de leurs centres. Dans une cavité planaire, $g_1 g_2 = 1$, rendant le dénominateur nul. La sensibilité angulaire diverge alors, ainsi la moindre rotation déstabilise entièrement la cavité. Dans le cas de cavité avec miroirs planaires, une attention particulière doit être portée à l'alignement des miroirs.

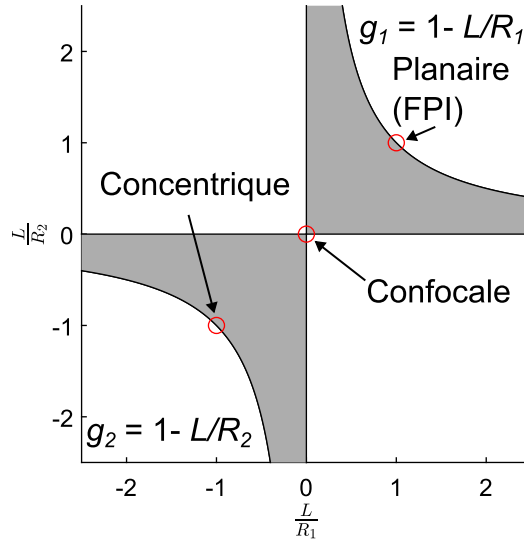


Figure 3.3 Condition de stabilité d'un résonateur formé de deux miroirs, exprimée en fonction de leur courbure R_1 et R_2 et de la distance L qui les sépare. La région grise montre les configurations stables.

3.7 Modélisation de la réponse optique et des mécanismes de transduction

Tel que présenté au début de ce chapitre, le décalage spectral d'un Fabry-Perot dépend à la fois de la variation de longueur de cavité et du changement d'indice de réfraction selon

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta n}{n}. \quad (3.31)$$

Le changement de longueur de la cavité est directement lié à la variation de longueur suite à une absorption de gaz ϕ_g dans le polymère selon la relation suivante

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{3}\phi_g, \quad (3.32)$$

où le facteur $\frac{1}{3}$ représente la portion du gonflement dans l'axe optique. L'absorption dépend de la concentration de gaz dans l'air C_g et du coefficient de partition K_{p-g} entre le polymère et le gaz tel que [18, 187]

$$\phi_g \propto K_{p-g}C_g. \quad (3.33)$$

Le coefficient de partition représente les interactions moléculaires entre le polymère et le gaz. Il peut être modélisé de manière plus ou moins détaillée, notamment par les paramètres de solubilité d'Hildebrand, Hansen ou des approches plus complexes comme MOSCED [31, 32, 34]. Pour nos besoins, nous retenons un modèle linéaire simple

$$\frac{\Delta d}{d} = \gamma_d \Delta C_g, \quad (3.34)$$

où γ_d est un paramètre effectif regroupant les interactions physico-chimiques entre le gaz et le polymère. La variation de température (ΔT) entraîne aussi un changement de longueur du polymère. Nous supposons ici que ce gonflement thermique est similaire dans sa forme au gonflement induit par les gaz, et décrivons l'effet thermique par le modèle d'expansion thermique linéaire

$$\frac{\Delta d}{d} = \alpha_d \Delta T, \quad (3.35)$$

où α_d est le coefficient d'expansion thermique.

La variation d'indice de réfraction contribue aussi au décalage spectral. Plusieurs modèles existent, dont Lorentz-Lorenz ou le modèle de mélange de Gladstone-Dale, souvent utilisé pour sa simplicité. Le groupe de St-Gelais *et al.* ont utilisé le modèle de mélange de Gladstone-Dale [18] pour sa simplicité et sa linéarité. La variation d'indice de réfraction selon la concentration est la suivante :

$$\frac{\Delta n}{n} \propto K_{p-g} \frac{n_g - n_p}{n_p} \Delta C_g, \quad (3.36)$$

où n_g et n_p sont les indices du gaz et du polymère. Nous simplifions également cette relation

à

$$\frac{\Delta n}{n} = \gamma_n \Delta C_g, \quad (3.37)$$

où γ_n est le coefficient de réponse optique liée au changement d'indice de réfraction suite à une exposition à un gaz. Pour modéliser la variation d'indice de réfraction suite à une variation de température, l'expression suivante est utilisée

$$\frac{\Delta n}{n} = \beta_0 \Delta T, \quad (3.38)$$

où β_0 est le coefficient thermo-optique [188].

En combinant les effets de température, de gonflement et d'indice, et en supposant ces contributions linéaires et indépendantes, on obtient :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \alpha_d \Delta T + \beta_0 \Delta T + \gamma_d \Delta C_g + \gamma_n \Delta C_g \quad (3.39)$$

$$= \alpha \Delta T + \gamma \Delta C_g, \quad (3.40)$$

où γ regroupe les effets liés au gonflement et au changement d'indice. Notons que St-Gelais *et al.* ont montré que la variation d'indice suite à une exposition à un gaz est généralement un ordre de grandeur plus faible que le gonflement mécanique [18].

Les sensibilités associées aux variations de concentration et de température sont alors définies comme :

$$\frac{S_{\Delta C_g}}{\lambda} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda \Delta C_g} = \gamma, \quad (3.41)$$

$$\frac{S_{\Delta T}}{\lambda} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda \Delta T} = \alpha. \quad (3.42)$$

Ce modèle linéaire fournit un cadre simple reliant les déplacements spectraux mesurés aux variations de concentration et de température. Il constitue la base de l'analyse expérimentale présentée au Chapitre 6, où les coefficients effectifs γ et α sont extraits à partir de mesures de gaz et de température réalisées sur des cavités fonctionnalisées avec différents polymères.

Il sera montré au Chapitre 7 que ces expressions de sensibilité sont valides uniquement pour les cavités internes, c'est-à-dire lorsque la cavité optique coïncide avec le micro-canal contenant le polymère. En revanche, dans le cas des cavités externes, pour lesquelles la cavité optique est découplée du canal de polymère, la sensibilité dépend explicitement des longueurs respectives de la cavité optique et du microcanal. Enfin, le Chapitre 8 démontre que la sensibilité est

fortement influencée par les dimensions géométriques du dispositif ainsi que par les propriétés mécaniques du polymère et du silicium et que ces dernières expressions doivent être modifiées.

CHAPITRE 4 PROCÉDÉ DE FABRICATION ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

Ce chapitre présente la méthodologie expérimentale quant à la fabrication et la caractérisation des cavités Fabry-Perot. Dans un premier temps, le procédé de fabrication des cavités Fabry-Perot à partir de gaufres de silicium, dont la surface expose le plan (110) y sera décrit, en mettant l'accent sur la gravure anisotrope au TMAH (Hydroxyde de Tétraméthylammonium). La fabrication a été réalisée au Laboratoire de Microfabrication (LMF) à Polytechnique Montréal. Dans un second temps, les méthodes expérimentales de caractérisation optique et d'injection de gaz y seront décrites.

4.1 Procédé de fabrication

4.1.1 Introduction

La microfabrication englobe les techniques utilisées pour façonner des dispositifs micrométriques et nanométriques sur substrats de silicium. La microfabrication repose sur trois étapes fondamentales, soit la structure, l'ajout ainsi que le retrait de la matière. Dans cette section, nous décrivons les étapes menant à la fabrication de cavités Fabry-Perot sur puces de silicium (110).

Le procédé de fabrication se divise en trois étapes principales et elles sont illustrées à la Figure 4.1 :

1. la préparation de l'échantillon,
2. la détermination de l'orientation cristalline,
3. la fabrication des dispositifs.

Le procédé débute par une gaufre de silicium (110), dont le plat est orienté sur la direction [112]. On la recouvre d'une couche d'oxyde dense déposée par PECVD. Cet oxyde sert de masque lors de la gravure au TMAH et permet la définition des motifs d'alignement et des structures finales. L'étape est décrite en détail à la section 4.1.2. L'alignement cristallin se fait ensuite en deux temps. On définit d'abord les motifs d'alignement par lithographie (section 4.1.3), puis on ouvre l'oxyde par RIE (section 4.1.4) pour y exposer le silicium. Une courte gravure au TMAH révèle alors les plans cristallins (section 4.1.5). Une fois l'orientation déterminée, on transfère les motifs des dispositifs dans l'oxyde par une seconde lithographie suivie d'une gravure RIE pour y exposer le silicium. Une gravure au TMAH permet d'y graver

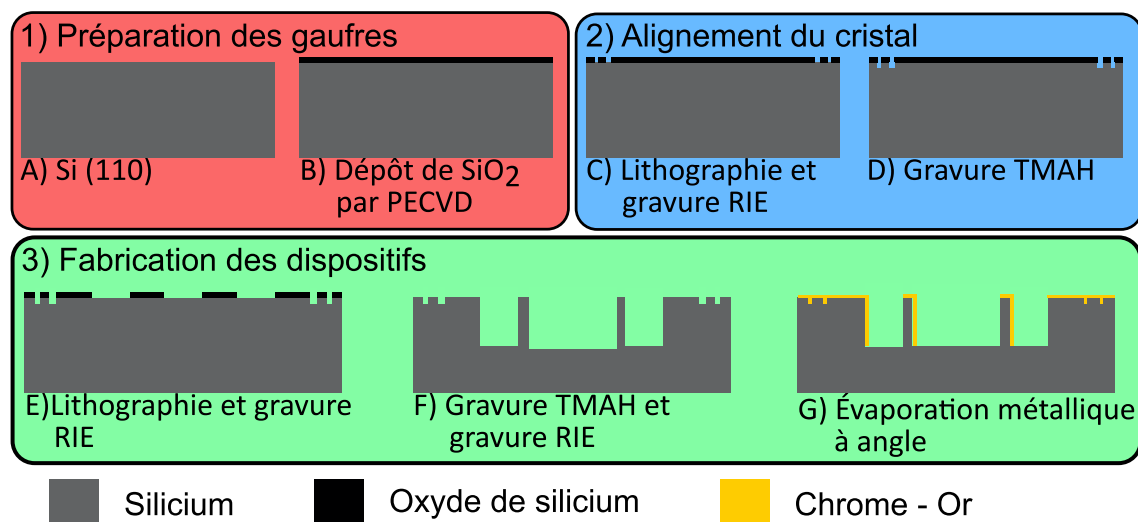


Figure 4.1 Procédé de fabrication A) Silicium avec orientation (110). B) Dépôt de 200 nm de SiO_2 par PECVD. C) Définition des motifs d'alignement par lithographie suivie d'une gravure de l'oxyde par RIE. D) Gravure au TMAH révélant l'orientation des plans cristallins. E) Définition des dispositifs par lithographie suivie d'une gravure de l'oxyde par RIE. F) Gravure au TMAH révélant les dispositifs suivie d'un retrait de l'oxyde par RIE. G) Évaporation métallique en angle afin d'augmenter la réflectivité.

les dispositifs. La fabrication se conclut par l'évaporation en angle des miroirs métalliques, réalisés sur le silicium et sur les fibres optiques. Ces dépôts sont décrits à la section 4.1.6.

4.1.2 Méthodes de formation de l'oxyde de silicium

Plusieurs méthodes permettent la formation de couches d'oxyde de silicium utilisées comme masque de gravure. Les deux principales approches sont l'oxydation thermique et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

La couche de SiO_2 sert de masque pour la gravure au TMAH. Une épaisseur de 200 nm assure une protection suffisante surtout que le taux de gravure de l'oxyde par le TMAH est négligeable [168].

Dans ce travail, nous avons privilégié la méthode PECVD, car elle permet d'obtenir une rugosité de surface plus faible sur les plans (111) après gravure, comparativement à l'oxyde formé thermiquement. Plus de détails à ce sujet sont présentés à la section 5.7 du Chapitre 5.

Oxyde par oxydation thermique

L'oxydation thermique consiste à former une couche de SiO_2 directement à partir du silicium du substrat, qui agit lui-même comme source de silicium. Dans ce procédé, le substrat est exposé à une atmosphère d'oxygène sec (O_2) à haute température, favorisant la réaction d'oxydation en surface selon :



Dans ce travail, l'oxydation sèche a été réalisée à 950°C . Cette température permet d'obtenir une couche d'oxyde dense et uniforme.

Oxyde par PECVD

Le SiO_2 est déposé par PECVD. Cette méthode utilise un plasma pour activer la réaction entre le silane (SiH_4) et une source d'oxygène comme le N_2O . Le procédé dépose un oxyde à environ 300°C , bien en dessous des températures excédant 950°C requises pour l'oxydation thermique. Cette technique produit des couches denses avec une bonne uniformité. Dans ce travail, la couche d'oxyde est déposée à l'aide du système *Plasmalab System 100* du *Laboratoire de Micro et Nanofabrication* de l'INRS.

4.1.3 Lithographie

La lithographie est un processus de structuration de la matière par lequel un motif est transféré d'un masque de lithographie vers un substrat l'aide d'une photo-résine [189]. Pour ce procédé de fabrication, une résine *AZ5214E* à inversion d'image a été utilisée. L'inversion d'image transforme une résine positive en résine négative grâce à un recuit intermédiaire qui durcit sélectivement les zones déjà exposées. Une seconde exposition inonde ensuite l'échantillon et seules les régions non durcies restent solubles, produisant un motif inversé. Les paramètres de la lithographie sont présentés au Tableau 4.1. La résolution obtenue est de $1.5\mu\text{m}$, ce qui est plus que suffisant pour le procédé. Le procédé de lithographie est réalisé sur un équipement de type *Karl Suss MA-6*.

4.1.4 RIE

Le procédé RIE permet de graver sélectivement un matériau par l'entremise d'une réaction chimique entre un plasma et un matériau [189].

Pour graver sélectivement l'oxyde par rapport à la photorésine, un flux de 12 sccm de CHF_3 et 2 sccm de O_2 sont injectés dans la chambre de réaction maintenus à une pression constante

Tableau 4.1 Paramètres de lithographie pour la photorésine de type *AZ5214E*

Étapes	Paramètres	Équipement	Notes
Étalage de résine	4000 RPM	<i>Brewer Science 200cbx</i>	Épaisseur obtenue de 1.5 μm
1 ^{er} recuit	60 s à 110 °C	Plaque chauffante	
1 ^{re} exposition	55 mJ	<i>Karl Suss MA-6</i>	Masque de lithographie
2 ^e recuit	120 s à 104 °C	Plaque chauffante	
2 ^e exposition	200 mJ	<i>Karl Suss MA-6</i>	Aucun masque
Développement	60 s	<i>AZ726</i>	

de 200 mTorr. À une puissance de 200 W, le taux de gravure observé est de 30 nm min⁻¹.

Afin de retirer la résine, le procédé RIE est aussi utilisé. Cependant, seulement un débit de 10 sccm de O₂ est injecté dans la chambre, les autres paramètres demeurant inchangés.

4.1.5 Gravure anisotrope liquide au TMAH

Malgré une documentation abondante sur les propriétés de la gravure chimique du silicium, l'élaboration de structures complexes demeure un défi et dépend encore souvent d'une approche par essais et erreurs [170]. Pour pallier cette difficulté, cette section introduit une méthode pour la conception et la gravure de géométries complexes par TMAH, en se concentrant spécifiquement sur la fabrication d'un interféromètre de Fabry-Perot gravé verticalement dans le silicium.

Le silicium cristallise en structure diamant, ce qui lui donne des plans internes parfaitement parallèles. C'est cette disposition régulière qui est exploitée pour garantir l'alignement et la reproductibilité des structures que nous allons fabriquer dans le cristal.

La démarche repose sur les trois éléments suivants :

1. le mécanisme chimique gouvernant les taux de gravure selon les plans ;
2. l'orientation précise des motifs sur le substrat ;
3. la gestion des géométries concaves et convexes à l'aide de structures de compensation.

Arrangement cristallin

La Figure 4.2 illustre la structure atomique du silicium et la configuration de ses liaisons de surface. Les principales orientations cristallographiques sont les plans (100), (110) et (111). Les surfaces d'ordre supérieur peuvent être considérées comme des combinaisons ou des orientations intermédiaires entre ces trois familles de plans.

Dans la structure diamant, chaque atome forme quatre liaisons covalentes. À la surface du cristal, certaines liaisons sont pendantes. Il y a deux liaisons pendantes sur les plans (100), une sur les plans (110) et la seconde est dans le plan, et une seule sur les plans (111) avec les trois autres liaisons non pendantes pointant vers le volume. Cette différence de disponibilité des liaisons explique en grande partie les taux de gravure contrastés des trois familles de plans, dont les mécanismes chimiques sont présentés à la section suivante.

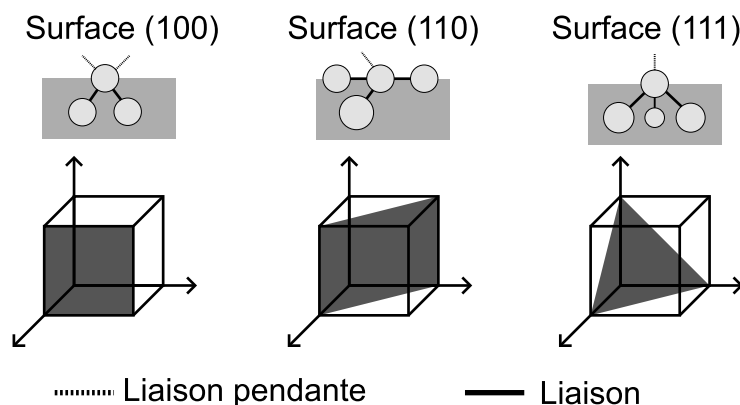
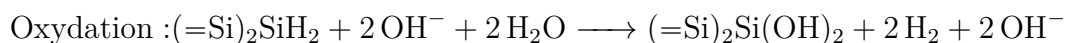


Figure 4.2 Cristal de silicium avec arrangement cubique face centré avec atomes aux interstices selon les trois principaux plans, soit (100), (110) et (111).

Réaction chimique

Le mécanisme de gravure chimique anisotrope entre le silicium cristallin et le TMAH en solution avec de l'eau a été établi par Seidel et al. [167]. Il comporte deux mécanismes principaux, selon la gravure des plans (100) et (110) [190] ou les plans (111) [168].

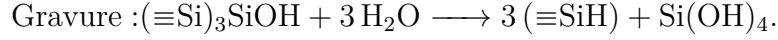
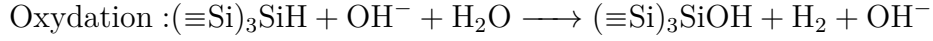
Pour les plans (100) et (110), caractérisés par deux liaisons pendantes accessibles telles que vu à la Figure 4.2 et les réactions sont :



La surface offre deux sites réactifs, permettant aux ions OH^- de rompre efficacement les liaisons Si–Si et de terminer par la formation d'acide orthosilicique ($Si(OH)_4$).

Pour les plans (111), dont l'atome de surface ne possède qu'une seule liaison pendante, les

réactions sont :



Sur ces plans, les trois autres liaisons Si–Si sont orientées vers le volume du cristal et ne sont pas accessibles aux ions OH^- . L’hydroxylation reste donc limitée, et la rupture des liaisons Si–Si est fortement réduite, ce qui explique le taux de gravure des plans (111) plus faible. Les réactions selon les trois familles de plans génèrent de l’hydrogène comme produit de réaction, observé par de l’effervescence lors de la gravure.

Orientation des plans cristallins

Le substrat utilisé présente en surface les plans (110), avec un plat de référence aligné selon la direction $[\bar{1}12]$. La projection stéréographique centrée sur (110), illustrée à la Figure 4.3a, met en évidence quatre plans (111) verticaux alignés sur les directions $[112]$, ainsi que deux plans (111) inclinés suivant les directions $[110]$.

Lors d’un procédé de gravure anisotrope, les plans (111) dominent la géométrie finale puisqu’ils agissent comme plans d’arrêt, dû aux faibles taux de gravure. Ces directions correspondent aux parois observées après gravure, visibles à la Figure 4.3c-1.

Pour concevoir une gravure limitée par les plans cristallins, il est nécessaire de définir les géométries fondamentales dont les parois suivent les directions de la maille. Les angles entre les différents plans sont calculés à l’aide du produit scalaire suivant :

$$\cos \theta = \frac{u_1 \cdot v_1}{\|u_1\| \|v_1\|}, \quad (4.2)$$

où u_1 et v_1 représentent deux directions ou plans distincts. Les valeurs reportées au Tableau 4.2 servent à définir les géométries de base lors de la conception. Trois configurations

Tableau 4.2 Angles entre les directions et les plans cristallins

u_1	v_1	Angle	$\frac{u_1 \cdot v_1}{\ u_1\ \ v_1\ }$
(110)	(111)	35.26°	$\frac{\sqrt{6}}{3}$
(110)	$(\bar{1}\bar{1}1)$	90°	0
$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}2]$	54.74°	$\frac{\sqrt{3}}{3}$
$[1\bar{1}\bar{2}]$	$[1\bar{1}2]$	109.47°	$\frac{-1}{3}$
$[1\bar{1}\bar{2}]$	$[\bar{1}1\bar{2}]$	70.53°	$\frac{1}{3}$

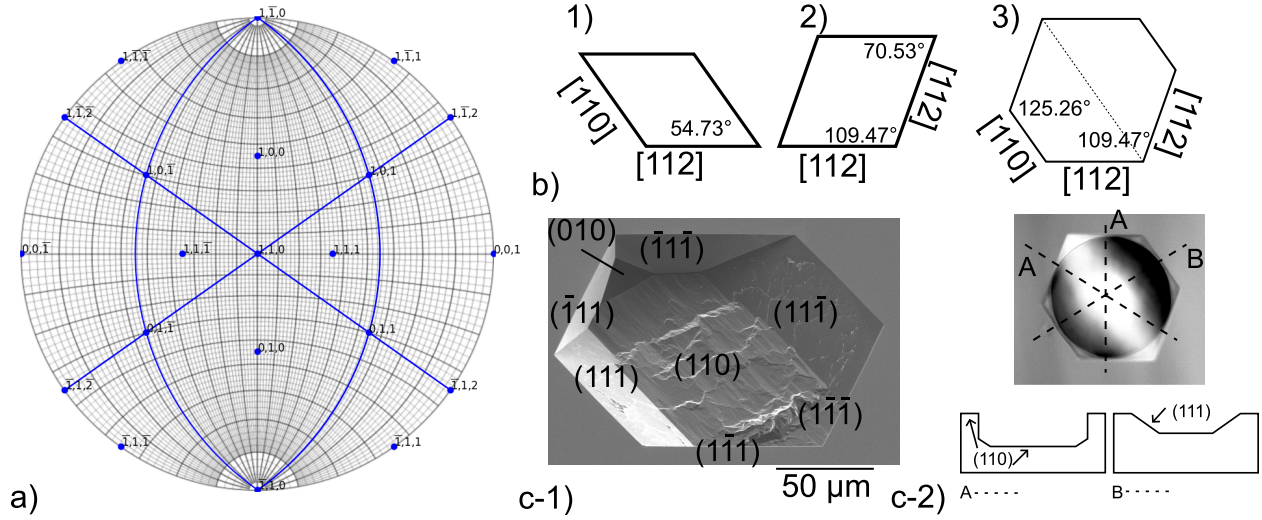


Figure 4.3 a) Projection stéréographique sur canevas de Wulff du silicium orienté (110). Les plans (111) sont indiqués par les lignes bleues. Le stéréogramme a été généré avec *Pycotem* développé par Mompiau et Xie [191]. b) Géométries fondamentales définies par les facettes (111). 1) Parallélogramme donnant quatre parois verticales. 2) Parallélogramme donnant deux parois verticales et deux parois inclinées. 3) Combinaison des deux configurations. c) Gravure anisotrope sur ouverture circulaire dans du silicium avec orientation (110) c-1) Identification des plans cristallins. c-2) Identification des profils de gravures, dont la coupe A génère des plans perpendiculaires à la surface, tandis que la coupe B génère des plans en angle.

fondamentales, limitées par les plans (111), sont illustrées à la Figure 4.3b. Les deux premières géométries sont des parallélogrammes, alignés respectivement selon les paires de directions $[110]$ - $[112]$ et $[112]$ - $[112]$. La troisième configuration combine ces deux formes.

Une ouverture circulaire fait naturellement apparaître les six plans (111), comme illustré en Figure 4.3c, permettant ainsi d'identifier visuellement les directions stables. Les deux paires de directions $[112]$ définissent alors des structures verticales et parallèles entre elles.

Lors de la conception d'un dispositif, il est essentiel d'assurer l'alignement sur ces directions cristallographiques afin de garantir la stabilité et la symétrie des structures formées.

Alignement des motifs sur les plans cristallins

L'orientation précise des motifs par rapport au cristal est une étape critique, puisque le résultat de la gravure anisotrope dépend fortement de l'orientation cristallographique du substrat. En particulier, un faible désalignement peut entraîner des écarts significatifs dans la géométrie finale des structures gravées. Plusieurs méthodes d'alignement ont été proposées dans la littérature et sont passées en revue par Singh *et al.* [192].

Le clivage du substrat permet de révéler directement les directions cristallines, mais cette approche est destructive et reste limitée en précision [193]. D'autres méthodes, telles que l'utilisation de structures en crêtes coniques, offrent une précision élevée [194], nécessitant une occupation de surface importante, ce qui les rend peu adaptées en vue de maximiser l'espace disponible.

Dans ce travail, la méthode de la fourche proposée par Vangbo *et al.* [174] a été retenue. Elle repose sur l'apparition d'une asymétrie géométrique suite à une gravure anisotrope de courte durée (environ 15 min) lorsque le motif est désaligné par rapport à la direction cristalline $\langle 112 \rangle$. Cette asymétrie, facilement observable au microscope optique, disparaît lorsque l'alignement est optimal, permettant ainsi une méthode d'ajustement simple et non destructive de l'ensemble de l'échantillon. La précision atteignable par cette technique est de l'ordre de 0.05° .

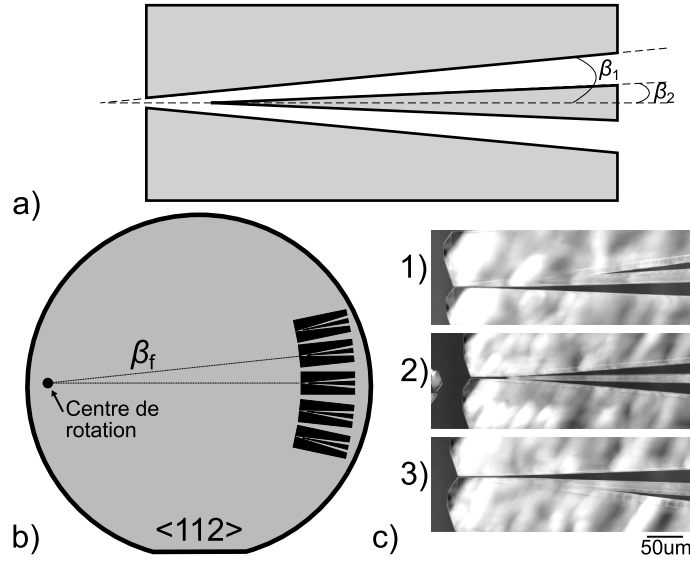


Figure 4.4 a) Motifs d'alignement en forme de fourche utilisés pour l'orientation cristalline du substrat, déclinés en deux tailles. Les grands motifs mesurent $700\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ avec des angles $\beta_1 = 1^\circ$ et $\beta_2 = 5^\circ$, tandis que les petits motifs mesurent $375\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ avec des angles $\beta_1 = 1.5^\circ$ et $\beta_2 = 4.5^\circ$. b) Disposition des motifs autour d'un centre de rotation commun afin de convertir un désalignement angulaire en un décalage latéral observable. c) Images en microscopie optique après 15 min de gravure dans le TMAH illustrant trois cas typiques : (1) et (3) motifs présentant une asymétrie correspondant à un désalignement positif et négatif, respectivement, et (2) motif symétrique indiquant un alignement optimal avec la direction cristalline $\langle 112 \rangle$.

Deux tailles de motifs d'alignement ont été utilisées, comme illustré à la Figure 4.4a. Ces motifs sont disposés à intervalles angulaires réguliers autour d'un centre de rotation commun,

situé à une distance importante du motif, tel que montré à la Figure 4.4b. Cette configuration permet de convertir un faible désalignement angulaire en un décalage latéral visuellement mesurable. Les grands motifs sont espacés d'un angle β_f de 0.1° , tandis que les petits motifs présentent un pas de 0.05° . Conformément aux observations de Vangbo *et al.*, les motifs de plus grande taille offrent une meilleure précision angulaire, mais nécessitent des temps de gravure plus longs [174]. L'utilisation simultanée de deux échelles de motifs permet ainsi d'améliorer la tolérance globale du procédé de fabrication.

Suite à une gravure de quelques minutes, une fourche parfaitement symétrique indique un alignement optimal entre le masque et les directions cristallines du substrat. Le résultat typique de cette étape est présenté à la Figure 4.4c, où trois cas sont illustrés, soit un motif correctement aligné, ainsi que deux motifs présentant respectivement un désalignement positif et négatif, se traduisant par une asymétrie marquée.

Afin de maximiser la précision angulaire, le centre de rotation a été placé à l'extrémité opposée du substrat, à une distance d'environ 10 cm dans ce travail. Cette distance amplifie l'effet d'un faible désalignement angulaire et permet un ajustement fin de l'orientation du masque avant la gravure finale.

Structures de compensation

Tel que discuté précédemment, les plans cristallins (111) agissent comme des plans d'arrêt lors de la gravure anisotrope du silicium et conduisent naturellement à la formation de géométries concaves bien définies. En revanche, les structures convexes ne bénéficient d'aucun plan d'arrêt cristallographique et sont donc sujettes à une sous-gravure progressive, entraînant une déformation non contrôlée de la géométrie initiale.

Afin de stabiliser ces régions convexes au cours de la gravure, il est nécessaire d'introduire des structures de compensation. Celles-ci consistent en des éléments géométriques sacrificiels, tels que des structures triangulaires, rhombiques ou des poutres, ajoutés volontairement au motif initial dans le but de retarder localement la gravure [177–179]. Parmi ces différentes configurations, les poutres formées de parallélogrammes alignés selon les directions cristallines [112] se révèlent particulièrement adaptées à la fabrication de cavités Fabry-Perot.

Le principe de fonctionnement de ces structures de compensation est illustré à la Figure 4.5. La Figure 4.5a montre la géométrie désirée sans compensation. Lors de la gravure, les régions convexes sont attaquées préférentiellement, ce qui conduit à une sous-gravure progressive et à une déformation de la géométrie, représentée en pointillés. En ajoutant des structures de compensation sacrificielles, comme illustrées en rouge à la Figure 4.5b, la gravure est

déviée vers ces éléments additionnels, protégeant ainsi les parties fonctionnelles du dispositif. Les structures sacrificielles sont alors gravées en priorité, tandis que la géométrie d'intérêt demeure préservée.

La longueur des structures de compensation doit être dimensionnée en fonction du taux de gravure dans la direction $[112]$ et de la profondeur de gravure visée, tel que discuté à la sous-section suivante. À l'issue du procédé, les structures de compensation ont été entièrement gravées, ne laissant que la géométrie fonctionnelle souhaitée.

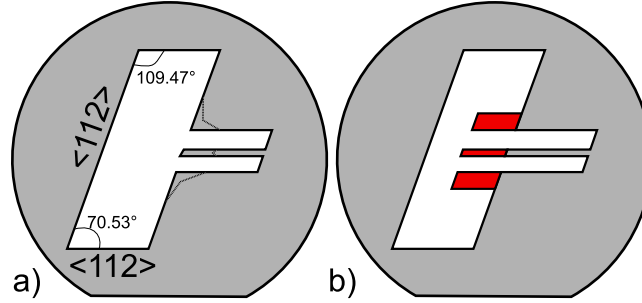


Figure 4.5 Principe des structures de compensation en gravure anisotrope du silicium. a) Géométrie désirée (en blanc) et déformation induite par la sous-gravure des régions convexes en l'absence de compensation (en pointillés). b) Ajout de structures de compensation sacrificielles (en rouge), alignées selon les directions $[112]$, permettant de retarder localement la gravure et de préserver la géométrie fonctionnelle du motif.

Taux de gravure

Les taux de gravure des principaux plans cristallins et directions du silicium ont été caractérisés expérimentalement par profilométrie et microscopie optique, et sont résumés au Tableau 4.3. Les taux de gravure des plans (100) et (110) ont été mesurés en réalisant des ouvertures verticales dans des substrats de silicium orientés (100) et (110), respectivement, puis en mesurant la profondeur gravée à l'aide d'un profilomètre. Le taux de gravure du plan (111) a quant à lui été déterminé à partir de gaufres orientées (110), en observant l'avancement latéral de la gravure sous la couche d'oxyde protectrice par microscopie optique.

Avec une solution de TMAH à 25 % maintenue à 90°C , les plans (100) et (110) présentent des taux de gravure moyens d'environ $0.7\ \mu\text{m min}^{-1}$ et $1.3\ \mu\text{m min}^{-1}$, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [170, 190]. En comparaison, le plan (111) se grave approximativement cinquante fois plus lentement, confirmant son rôle de plan d'arrêt dans les procédés de gravure anisotrope du silicium.

Les structures de compensation, alignées selon les directions $[112]$, présentent des taux de

gravure effectifs nettement plus élevés. Cette augmentation s'explique par l'exposition simultanée de plans d'ordre supérieur au cours de la gravure, dont la réactivité chimique est plus importante et plus sensible à l'orientation cristallographique locale. Le taux associé à la direction $[112]$, présenté dans le Tableau 4.3.

L'influence de l'orientation cristallographique sur la stabilité des plans (111) est illustrée à la Figure 4.6. Cette figure montre que le taux de gravure du plan (111) dépend fortement de la déviation angulaire du motif de gravure par rapport à la direction $[112]$. Une zone de stabilité maximale est observée pour une déviation angulaire inférieure à $\pm 0.05^\circ$ autour du minimum de sous-gravure, soulignant l'importance d'un alignement cristallographique précis afin de conserver des plans (111) stables tout au long du procédé de gravure.

Tableau 4.3 Taux de gravure mesurés des principaux plans cristallins et de la direction $[112]$ du silicium dans une solution de TMAH à 25 % et 90°C . Les ratios sont normalisés par rapport au taux de gravure du plan (110) .

	Taux de gravure	Ratio
(100)	$(0.7 \pm 0.1) \mu\text{m min}^{-1}$	1.86
(110)	$(1.3 \pm 0.1) \mu\text{m min}^{-1}$	1
(111)	$(0.025 \pm 0.002) \mu\text{m min}^{-1}$	52
$[112]$	$(5.5 \pm 1.0) \mu\text{m min}^{-1}$	0.24

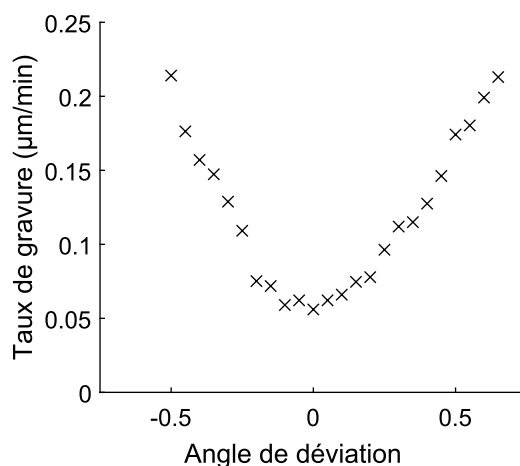


Figure 4.6 Taux de sous-gravure des plans (111) en fonction de l'angle de déviation par rapport à la direction $[112]$ dans une solution de TMAH à 70°C .

4.1.6 Évaporation par faisceau d'électrons

Deux approches principales peuvent être envisagées pour accroître la réflectivité des miroirs, soit l'utilisation de miroirs diélectriques ou de miroirs métalliques. Les miroirs diélectriques, constitués d'un empilement alterné de matériaux à indices de réfraction contrastés, présentent un faible coefficient d'absorption et peuvent atteindre des réflectivités supérieures à 99 %. Leur principal inconvénient réside toutefois dans leur bande spectrale limitée, typiquement de l'ordre de ± 30 nm, ainsi que dans la complexité de leur fabrication, qui exige un contrôle précis de l'épaisseur de chaque couche.

À l'inverse, les miroirs métalliques offrent une bande spectrale beaucoup plus large et une mise en œuvre nettement plus simple. Leur réflectivité maximale est cependant plus faible (jusqu'à environ 96 % pour l'or), et ils présentent un coefficient d'absorption plus élevé. Des miroirs métalliques à base de chrome et d'or seront donc privilégiés.

L'évaporation par faisceau d'électrons est utilisée afin d'augmenter la réflectivité des surfaces optiques suite à la fabrication de structures verticales. Dans ces dispositifs, l'axe optique est parallèle au plan du substrat, ce qui rend une évaporation perpendiculaire conventionnelle inadaptée pour le dépôt de matériaux réfléchissants sur les parois verticales. Il est donc nécessaire d'incliner l'échantillon par rapport à la source d'évaporation afin d'assurer un dépôt effectif sur ces surfaces. Ce principe est illustré à la Figure 4.7a.

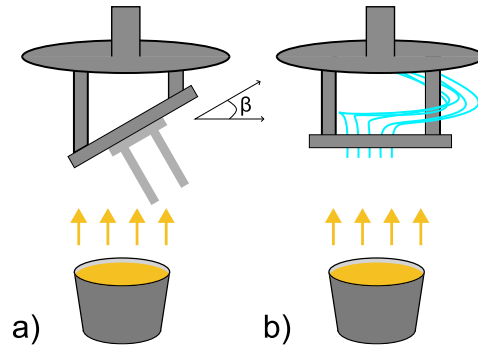


Figure 4.7 Montage pour évaporation de métaux par faisceau d'électrons. a) Évaporation à l'angle β pour accroître la réflectivité des miroirs. b) Montage pour augmenter la réflectivité des embouts de fibres optiques.

L'évaporation sous incidence oblique introduit une relation géométrique entre le taux de dépôt mesuré par le capteur de l'évaporateur (taux apparent) et le taux de dépôt effectif sur la surface inclinée (taux réel). Cette relation s'écrit :

$$\sin \beta = \frac{\text{Taux apparent}}{\text{Taux réel}}, \quad (4.3)$$

où β correspond à l'angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport à la direction du flux évaporé. Cette correction est essentielle pour contrôler précisément l'épaisseur du dépôt sur les parois verticales.

Enfin, pour l'augmentation de la réflectivité des embouts de fibres optiques, une évaporation perpendiculaire est privilégiée. Les fibres sont préalablement clivées afin d'obtenir une surface plane et propre, puis positionnées face à la source d'évaporation. Le montage expérimental correspondant est présenté à la Figure 4.7b.

4.2 Montage expérimental

4.2.1 Détection optique

L'exposition des polymères à des molécules gazeuses entraîne un gonflement du matériau, ce qui modifie à la fois son indice de réfraction et la longueur géométrique de la cavité Fabry-Perot. Tel que décrit au Chapitre 3, ces variations se traduisent par un décalage spectral des pics de transmission, dont la position dépend directement de la longueur du chemin optique. La détection optique repose donc sur la mesure précise de ces déplacements spectraux, à partir desquels la concentration de gaz peut être déduite.

Une première approche consiste à utiliser une source large bande combinée à un analyseur de spectre optique (OSA). Cette configuration permet d'accéder directement au spectre de transmission de la cavité, avec une résolution typique de l'ordre de ± 5 pm. Bien que simple à mettre en œuvre, cette méthode devient rapidement difficile à étendre lorsque plusieurs cavités doivent être interrogées en parallèle, chaque cavité nécessitant son propre analyseur de spectre.

Afin de lever cette limitation, une seconde approche repose sur l'utilisation d'un laser accordable, distribué sur N canaux dans le but d'interroger simultanément N cavités Fabry-Perot. Dans cette configuration, le spectre de transmission est reconstruit à partir de la réponse temporelle mesurée lors du balayage en longueur d'onde du laser. Cette architecture nécessite un laser suffisamment puissant ainsi que N photodiodes, mais demeure nettement plus économique et compacte que la multiplication des OSA. La résolution spectrale et la plage dynamique de détection sont alors principalement déterminées par les performances du laser accordable. Cette méthode sera privilégiée pour les mesures optiques.

Le montage expérimental repose sur un laser accordable *Keysight N7776C* et huit photodiodes InGaAs intégrées au module *Keysight N7745C*, tel qu'illustré à la Figure 4.8. Le laser couvre la plage spectrale de 1450 nm à 1650 nm avec une puissance de sortie de 5 dBm, tandis que les photodiodes offrent une plage dynamique de 65 dB. La puissance optique est répartie

sur huit canaux à l'aide d'un circuit à ondes lumineuses planaires (PLC), un composant standard des télécommunications, puis injectée et collectée dans la cavité optique par des fibres monomodes de type SMF-28.

La puissance optique disponible à chaque sortie du PLC, notée P_{PLC} , est donnée par :

$$P_{PLC} = P_{Laser} - \log_2 N \cdot 3 \text{ dB}, \quad (4.4)$$

où N est le nombre de sorties du PLC et P_{Laser} la puissance du laser. Le facteur 3 dB correspond à la perte idéale associée à chaque division de puissance par deux.

Cette configuration permet de mesurer simultanément la transmission de huit cavités Fabry-Perot avec une résolution spectrale de l'ordre de 1 pm et un taux de rafraîchissement de 1 s. L'interrogation d'un nombre plus élevé de cavités est possible par l'ajout de commutateurs optiques, engendrant une réduction du taux de rafraîchissement.

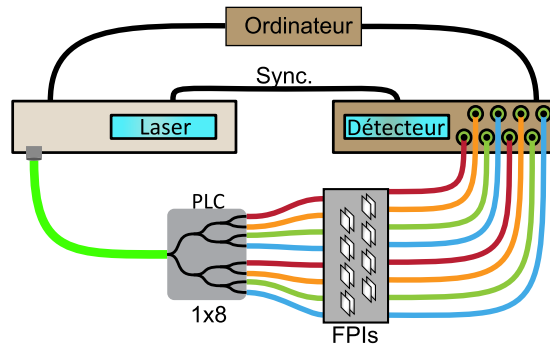


Figure 4.8 Montage de détection optique basé sur un laser accordable *Keysight N7776C* dont la puissance est divisée en huit canaux à l'aide d'un PLC. Les spectres de transmission des cavités Fabry-Perot sont mesurés par le détecteur *Keysight N7745C*, composé de huit photodiodes InGaAs. Le balayage du laser et l'acquisition des photodiodes sont synchronisés par une connexion directe.

4.2.2 Montage d'injection de gaz

Injection des gaz

Afin d'induire de manière contrôlée le gonflement du polymère et d'en mesurer la réponse optique, un montage permettant l'injection précise de gaz et de vapeurs est nécessaire. Le schéma de ce montage est présenté à la Figure 4.9.

Le montage permet l'injection d'analytes sous forme gazeuse ou liquide, en combinaison avec un gaz de dilution, typiquement de l'azote. Les analytes gazeux sont injectés directement dans

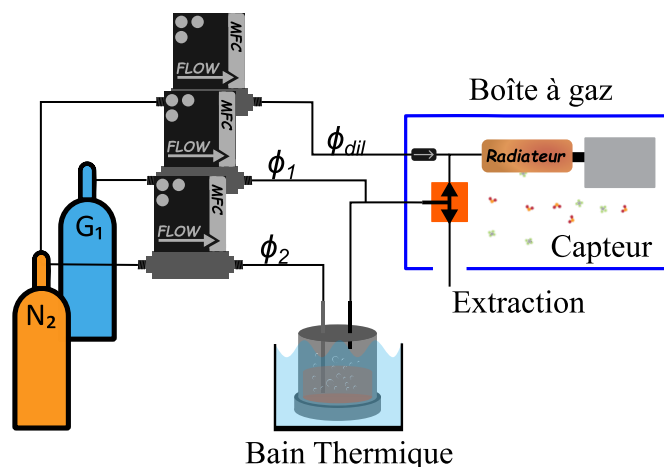


Figure 4.9 Schéma du montage d'injection de gaz et de vapeurs utilisé pour l'exposition contrôlée sur des échantillons. Un gaz de dilution (azote) est combiné à des analytes injectés soit directement à l'état gazeux (G_1), soit sous forme de vapeurs générées à l'aide d'un bulleur pour les analytes liquides. Les débits ϕ_{dil} , ϕ_1 et ϕ_2 sont contrôlés par débitmètres afin d'ajuster la concentration du mélange acheminé vers l'échantillon. Une valve (en orange) dirige les analytes vers l'échantillon ou vers l'extraction. Le contrôle de la température est assurée par le radiateur.

le flux principal, tandis que les analytes liquides sont d'abord évaporés à l'aide de bulleurs, dans lesquels un gaz porteur entraîne des vapeurs saturées du liquide.

Dans ce montage, ϕ_{dil} désigne le débit du gaz de dilution, tandis que ϕ_1 et ϕ_2 correspondent respectivement au débit d'un analyte gazeux et au débit du gaz porteur associé à un analyte liquide. Les débits sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques (*MKS Instruments* et *Alicat*), avec des débits maximaux de 1×10^4 sccm et 4×10^3 sccm respectivement pour la dilution, et de 20 sccm et 50 sccm respectivement pour l'injection d'analytes. L'incertitude de chaque débitmètre est de 0.1 % de son débit maximal.

Les bulleurs sont maintenus à température constante ($19.5^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$) à l'aide d'un bain thermique, réglé légèrement en dessous de la température ambiante afin de prévenir toute condensation dans les conduites. La température du mélange gazeux est stabilisée à $30^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$ au moyen d'un radiateur, ce qui permet de réduire le bruit induit par les fluctuations thermiques sur la réponse optique.

Enfin, pour améliorer le temps de réponse du système, une valve permet de diriger rapidement le flux d'analyte soit vers l'échantillon, soit vers l'extraction, tout en maintenant en permanence le flux de gaz de dilution sur l'échantillon.

Calcul des concentrations

Les concentrations volumiques des analytes sont déterminées à partir des débits contrôlés du montage d'injection de gaz. Le rapport des débits volumiques permet de calculer les concentrations d'analytes injectés. Les concentrations C_j sont ainsi exprimées en ppm volumiques et dépendent indirectement de la pression totale P et de la température T par la pression de vapeur à saturation des analytes liquides.

La concentration de l'analyte j est donnée par :

$$C_j(P, T) = \frac{\Phi_j}{\phi_{dil} + \sum_{k=1}^{K} \Phi_k} \quad (4.5)$$

où ϕ_{dil} est le débit du gaz de dilution, K le nombre total de flux d'analytes injectés, et $\Phi_{j,k}$ le flux efficace associé à l'analyte j et k .

La définition du flux efficace dépend du mode d'injection. Dans le cas d'un analyte injecté sous forme gazeuse, le flux efficace est simplement égal au débit imposé par le débitmètre. En revanche, lorsqu'un analyte est injecté via un bulleur, le flux contient à la fois le gaz porteur et une fraction de vapeur d'analyte déterminée par la pression de vapeur à saturation. Les flux efficaces s'écrivent alors :

$$\Phi_j = \begin{cases} \phi_j \left(\frac{P}{P_j^{v_{sat}}} - 1 \right)^{-1} & \text{si } \phi_j \text{ passe par un bulleur} \\ \phi_j & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.6)$$

$$\Phi_k = \begin{cases} \phi_k \left(1 + \left(\frac{P}{P_k^{v_{sat}}} - 1 \right)^{-1} \right) & \text{si } \phi_k \text{ passe par un bulleur} \\ \phi_k & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.7)$$

Cette distinction est nécessaire, puisque le flux issu d'un bulleur est un mélange du gaz porteur et de la vapeur d'analyte à saturation. La fraction de vapeur injectée est gouvernée par la pression de vapeur saturante $P^{v_{sat}}$, qui dépend de la température et est calculée à partir des coefficients d'Antoine [195] :

$$\log_{10} \frac{P^{v_{sat}}}{1\text{mmHg}} = A - \frac{B}{T + C}. \quad (4.8)$$

où A , B et C sont des coefficients spécifiques à chaque analyte.

Cette approche permet de prédire de manière fiable la concentration injectée pour des mélanges gazeux complexes, tant que les conditions de saturation dans les bulleurs sont respectées et que les débits sont stabilisés.

L'incertitude sur la concentration C_j est évaluée par propagation différentielle des incertitudes :

$$\Delta C_j = \left| \frac{\partial C_j}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial C_j}{\partial P} \right| \Delta P + \sum_{m=1}^M \left| \frac{\partial C_j}{\partial \phi_m} \right| \Delta \phi_m + \left| \frac{\partial C_j}{\partial \phi_{dil}} \right| \Delta \phi_{dil}. \quad (4.9)$$

où M est le nombre total de débits contrôlés et $\Delta \phi_m$ l'incertitude associée à chaque débitmètre.

Dans le cas où les analytes sont injectés exclusivement sous forme gazeuse, la concentration ne dépend plus de la pression de vapeur saturante. L'incertitude sur C_j est alors dominée par l'erreur des débitmètres, tandis que l'influence des fluctuations de température et de pression devient négligeable.

CHAPITRE 5 ARTICLE 1 - HIGH-PERFORMANCE, LOW-COST ON-CHIP FABRY-PEROT INTERFEROMETER WITH MICROFLUIDIC CHANNEL USING SINGLE ANISOTROPIC WET ETCHING

Ce chapitre est une reproduction d'un article publié dans le *IEEE Journal of Microelectromechanical Systems*¹ relatant de la conception et de la fabrication d'un interféromètre de Fabry-Perot verticalement gravé dans le silicium (110) par la gravure anisotrope liquide au TMAH. La conception exploite le parallélisme des plans cristallins afin de former des miroirs parfaitement parallèles, ainsi que les propriétés intrinsèques de la gravure anisotrope liquide pour obtenir des surfaces de faible rugosité et de qualité optique. L'article présente également une méthodologie de conception permettant la réalisation de structures perpendiculaires entre elles, rendant possible l'intégration de composants d'encapsulation, une telle disposition n'étant pas naturellement accessible avec cette méthode de gravure. Le cadre théorique de l'interféromètre Fabry-Perot est détaillé au Chapitre 3, tandis que le montage de caractérisation optique est présenté à la section 4.2.1 du Chapitre 4.

La section 5.7 de ce chapitre est une réécriture d'un article de conférence². Ce travail, supervisé par Régis Guertin et réalisé par Laure Sène lors d'un stage à l'été 2024, porte sur l'amélioration de la qualité optique des dispositifs par la réduction de la rugosité de surface, ainsi que sur l'augmentation de la répétabilité du procédé grâce à l'utilisation d'une méthode de dépôt de masque de gravure à basse température.

5.1 Authors and affiliations

Régis Guertin, Thomas Lacasse, Cédric Lemieux-Leduc, Marc-Antoine Bianki and Yves-Alain Peter

Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, Canada

Date de parution : 1 juin 2023

1. R. Guertin, T. Lacasse, C. Lemieux-Leduc, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, "High-performance, low-cost on-chip Fabry-Perot interferometer with microfluidic channel using single anisotropic wet etching," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 32, no. 4, p. 347–351, 2023.

2. L. Sène, R. Guertin et Y.-A. Peter, "Optimization of Fabry-Perot interferometer performance through low mirror roughness," dans *2024 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*. IEEE, 2024, p. 1–2.

5.2 Abstract

In this paper, we present a design for improving the fabrication process of an in-plane Fabry-Perot interferometer (FPI). The fabrication process involves a single anisotropic etching step in silicon (110) to form a resonator featuring a microfluidic channel and perpendicular structures for fiber alignment. The process etches along the crystalline planes, resulting in an almost perfectly parallel resonant cavity and reducing roughness of optical components. The FPI mirrors consist of two (111) planes coated with a thin film of evaporated gold, enhancing reflectivity. The advantage of this process is that it enables low-cost and commercial fabrication while maintaining high performance. Resonances with Q factor exceeding 2×10^3 are reported.

5.3 Introduction

Extensive research has been conducted on studying the parameters of the fabrication process to enhance the performance of on-chip Fabry-Perot Interferometers (FPIs). The reflectivity, parallelism, and surface roughness of the mirrors are factors that determine the FPI's finesse and Q factor, both of which rely therefore on the fabrication quality [147]. A larger finesse leads to improved accuracy in measuring wavelength resonances within the cavity, which enhances the performance of wavelength displacement sensors. On-chip FPIs find use in various applications such as gas sensing [18, 128], tunable optical filters [151, 198], refractive index measurements [199, 200], and refractive index cytometry [201, 202]. Micromachining techniques have allowed the fabrication of precise and reliable micrometer-sized in-plane resonators. In-plane orientation is preferred for FPIs, as it facilitates encapsulation with optical fibers. To fabricate such resonators, deep reactive ion etching (DRIE) is widely employed [199, 203]. However, this technique has issues with verticality deviation and scalloping, which affects optical performances. The former leads to a $\pm 0.5^\circ$ deviation in parallelism and is a major issue [147]. The latter causes surface roughness on mirrors ranging from 30 nm to 200 nm based on etching parameters. To overcome the roughness caused by scalloping, some groups used DRIE etching, followed by anisotropic wet smoothing [156, 158, 198] or cryogenic process [204]. Although roughness is reduced, these techniques require additional steps to align the device along the $\langle 112 \rangle$ crystalline direction or specialized equipment. Other techniques, such as sidewall smoothing with focused ion beam, were studied but are not realistic for large-scale production [157].

In this paper, we propose a simple and cost-effective fabrication method and design to optimize the parallelism of the mirrors while reducing roughness, as compared to DRIE etching

methods. The design also includes a microfluidic channel for measuring the refractive index or swelling of different liquids and polymers, along with optical fiber grooves for packaging purposes. By using liquid anisotropic TMAH etching and a silicon (110) substrate, we demonstrate that it is possible to manufacture the various structures in a single etching step.

5.4 Fabrication

5.4.1 Design on Silicon (110)

Figure 5.1 depicts a complete device composed of a vertically etched FPI, which achieves a high degree of parallelism by utilizing the crystalline properties and orientation of silicon (110). The (110) planes are etched to reveal the vertical (111) planes, whose etching rate

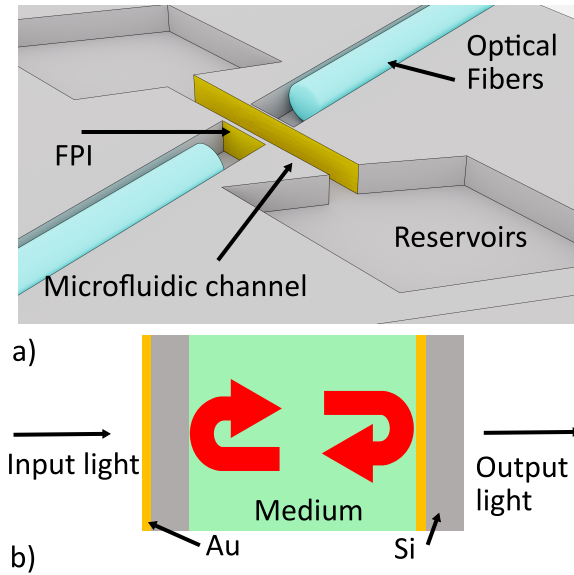


Figure 5.1 a) FPI with microfluidic channel, fiber grooves and reservoirs for liquid. b) Side view of the FPI. Silicon is shown in gray, gold in yellow and medium under test in green.

is orders of magnitude lower than that of both the (100) and (110) planes. As a result, intriguing shapes can be etched. For instance, when etching a circular pattern, a hexagonal shape with two slanted walls and two pairs of vertical walls are revealed. For this method, we are only interested in the pair of (111) planes along the $\langle 112 \rangle$ direction, which enables easy fabrication of in-plane FPI. However, the downside of this method is the under-etching of convex corners causing all convex structures to be etched in unintended but predictable directions, thus limiting the design of complex structures. Compensation structures in the shape of rectangular beams can be used to overcome this issue [179]. The mask pattern design proposed in Fig. 5.2 can accommodate compensation structures of different lengths

seamlessly. The patterns are oriented along either the $\langle 110 \rangle$ or $\langle 112 \rangle$ direction families. The length of the beams is determined by the etch depth and the etchant used. By using this design, all compensation structures can be oriented in the same direction, which simplifies the determination of their geometry. However, the corresponding length needs to be measured experimentally from test structures prior to designing the device, as etch rates vary depending on the temperature, solution, and orientation of the sample in the solution. For the presented design, the beam length and width were established to be $110\text{ }\mu\text{m}$ and $10\text{ }\mu\text{m}$ respectively. Since perpendicular structures cannot be etched in (110) silicon, it is challenging to design fiber grooves that are perpendicular to the resonator. In Fig. 5.2c, a design is shown that allows for a vertical groove in the $\langle 11\bar{1} \rangle$ direction that is perpendicular to the resonator. This design consist of an array of intertwined blended parallelograms with compensation beams. The width of the groove is $250\text{ }\mu\text{m}$, and the compensation beams have a length of $110\text{ }\mu\text{m}$ and are spaced by $80\text{ }\mu\text{m}$. Since the sides of the grooves are not in the $\langle 112 \rangle$ or $\langle 110 \rangle$ directions, the sidewalls of these grooves will have high roughness. The tolerance on the roughness and verticality of the sidewalls is very high since they are not optical components. However, the optical quality of the (111) etched stop plane in the $\langle 112 \rangle$ direction remains high.

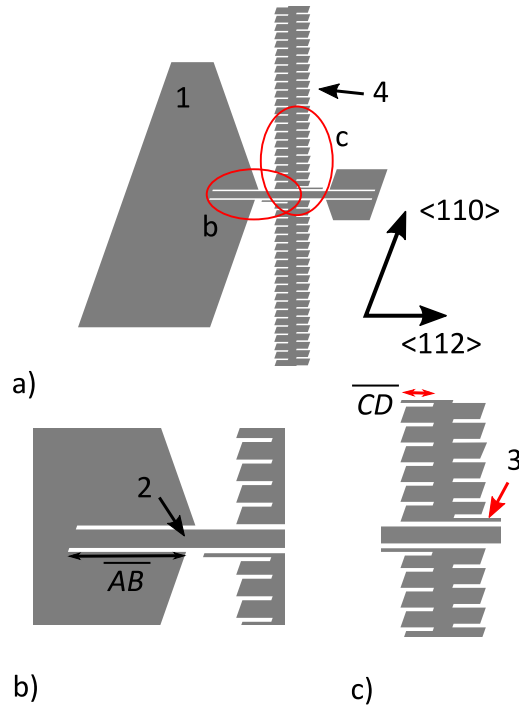


Figure 5.2 a) Mask design of the devices. b) Interface of the reservoirs and the microfluidic channel c) Fiber grooves with compensation structures. 1- Liquid reservoirs. 2- Microfluidic channel. 3- Vertical mirrors. 4- Fiber grooves.

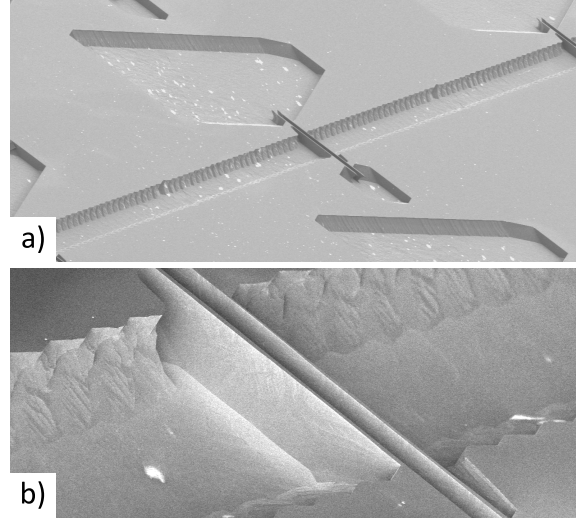


Figure 5.3 SEM images of the fabricated device. a) Overview of the whole device. b) Close up view on the resonator.

5.4.2 Process flow

The fabrication process begins with a p-doped ($10\ \Omega\text{m}$) silicon wafer with a (110) crystalline orientation. The wafer is thermally oxidized at 950°C to produce an oxide layer with a thickness of 300 nm. To reveal the crystal planes, an alignment fork pattern [174] is etched in the oxide layer using buffered hydrofluoric acid solution (BHF) and dipped in TMAH 25% for 10 min. The fork pattern enables a 0.05° alignment precision with the $\langle 112 \rangle$ directions. The device pattern is then transferred to the oxide using BHF and subsequently etched into silicon using TMAH 25% for 75 min to achieve a depth of $90\ \mu\text{m}$, which enables the positioning of the optical fiber at the bottom of the grooves. Finally, 60 nm of gold is evaporated at a 35° angle to increase the reflectivity while coating only one side of each mirror of the resonator. Non-conformal deposition prevents the formation of undesired parasitic cavities. A micrograph of the fabricated device is shown in Fig. 5.3. The perpendicular structure is well defined with two thin silicon mirrors and with two long straight grooves. The microfluidic channel is connected to both reservoirs. In order to measure the roughness, a sample was cleaved in a direction parallel to that of the mirrors and rotated to expose the (111) plane. Using white light interferometry (Fogale Photomap 3D Optical Profiler), the surface roughness was measured to be as low as 40 nm, which is notably less than what is obtained with DRIE techniques. The side walls of the fiber grooves exhibit low-frequency roughness, as anticipated, with a frequency comparable to that of the compensation pattern removed during etching. The compensation patterns in the reservoirs were designed to be longer than necessary and, consequently, are not entirely etched away. In order to measure

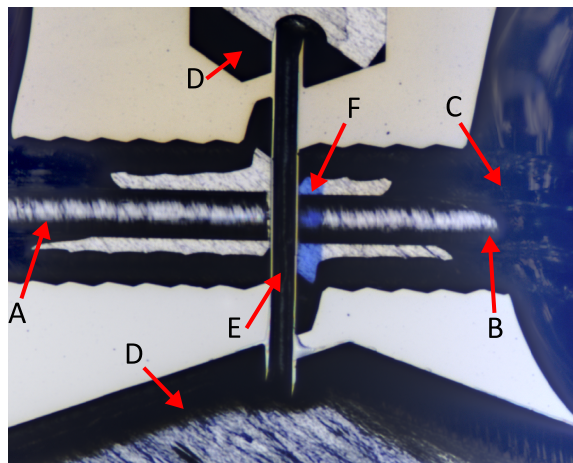


Figure 5.4 Assembled device. Blue section (F) is a shadow caused by the mirrors. A and B- Input and output fiber. C- Optical glue to bond fibers to the sensor. D- Reservoirs. E- Microfluidic channel and Fabry-Perot interferometer.

the parallelism of the mirrors, the sample was cut perpendicularly to the microfluidic channel using a dicing saw. SEM was used to determine an angle of 0.03° between the mirrors, as illustrated in Fig. 5.5.

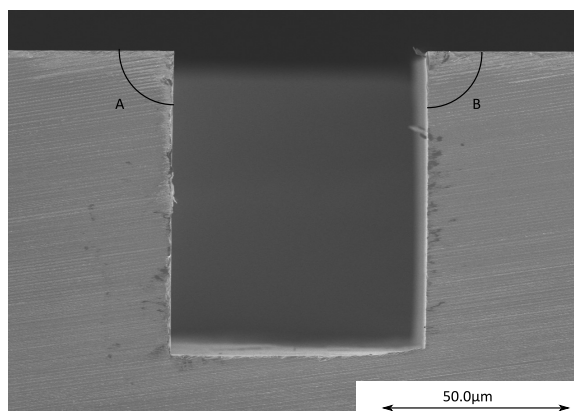


Figure 5.5 Cross-section of the microfluidic channel showing the verticality of the structure. Angle A was measured at 89.92° and B at 90.11°

5.5 Optical characterisation of the assembled device

Figure 5.4 shows the assembled device. A tunable laser (Keysight-N7776C) synchronized with photodiodes (Keysight-N7745C) was used to measure the transmission spectrum of the device, as depicted in Fig. 5.6.

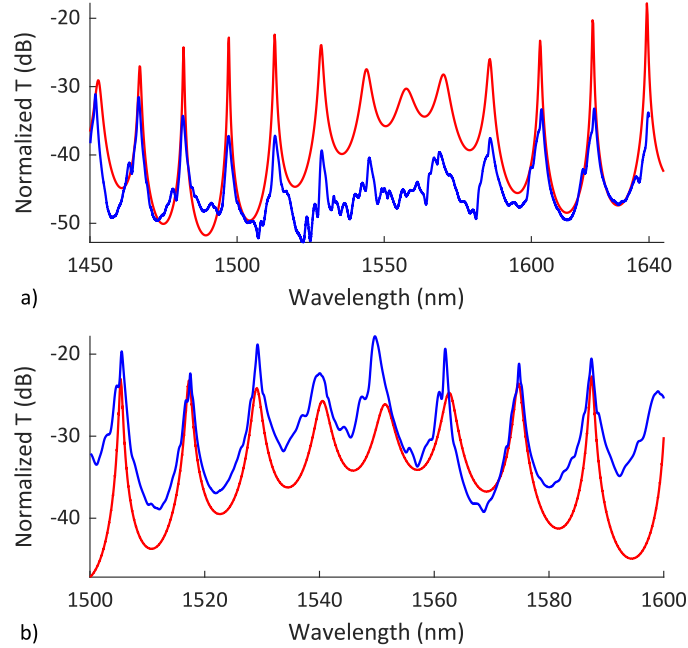


Figure 5.6 Experimental (blue) and calculated (red) transmission spectrum from FPI. a) Empty cavity with width of silicon, gold and microfluidic channel being respectively $2.59\ \mu\text{m}$, $60\ \text{nm}$ and $68.9\ \mu\text{m}$ b) Cavity filled with PDMS with width of silicon, gold and microfluidic channel being respectively $2.56\ \mu\text{m}$, $60\ \text{nm}$ and $68.0\ \mu\text{m}$

Light coupling was achieved by placing two SMF-28 optical fibers at a distance of approximately $5\ \mu\text{m}$ to $20\ \mu\text{m}$ from the outward side of both mirrors. The measured Q factor, finesse and full width at half-maximum (FWHM) are respectively 1.3×10^3 , 13.5 and $1.10\ \text{nm}$ for the first cavity (Fig. 5.6a) and 2.2×10^3 , 17.1 and $0.66\ \text{nm}$ for the second (Fig. 5.6b). The FPIs transmissions were calculated using the transfer matrix method presented by St-Gelais [147], with the results being illustrated in Fig. 5.6. The method involves utilizing the transfer matrix of each interfaces, while accounting for the divergence of the Gaussian beam and roughness. In this case, the measured roughness of $40\ \text{nm}$ was incorporated in the simulation. The experimental responses shows a good agreement with the simulated spectra in terms of peak positions and amplitudes. According to FPI theory, the simulated spectra are expected to have constant peak powers, but the simulation model includes a dual Fabry-Perot cavity, consisting of one formed by the two highly reflective gold layers, and the other formed by a gold layer and the silicon layer with the air interface, which creates a parasitic cavity. The parasitic cavity is formed by a FPI with a different FSR than the main cavity and is dependent on the resonance order in the silicon structure determined through Equation 5.1,

$$L = \frac{m\lambda}{2n}. \quad (5.1)$$

Here, m represents the resonance order, $\lambda = 1550 \text{ nm}$ is the central wavelength, and the refractive index of silicon is $n_{Si} = 3.48$. The effect of this parasitic cavity is observed when the peaks broaden, as can be seen experimentally in Fig. 5.6a from 1540 nm to 1580 nm and in Fig. 5.6b from 1540 nm to 1560 nm, depending on fabrication variations and optical path length. Simulations of this effect for different values of silicon widths, represented by the parameter m , are shown in Fig. 5.7. m takes integer values in Fig. 5.7a and $m + \frac{1}{2}$ in Fig. 5.7b. For integer and small values of m , the parasitic cavity in the central wavelength generates no attenuation. However, for $m + \frac{1}{2}$, attenuation is present in the central wavelength causing low amplitude and broadened peaks. This parasitic cavity causes destructive interference and reduces the overall finesse of the cavity. The cavities fabricated for this experiment have a resonance order of approximately $m = 11.5$ at a central wavelength of 1550 nm, thus exhibiting destructive interference in the silicon layer. However, the interference is constructive for wavelength of 1500 nm, hence higher finesse in this region. Ideally, the silicon structure would have a width of 223 nm for a resonance of $m = 1$, but this is difficult to achieve without proper lithography tooling. Surface roughness and non-parallelism of the mirrors are factors that decrease the finesse as well. Improvements to the wet etching method could increase performance by reducing roughness and increasing the parallelism. Using the Fresnel equation (Equation 5.2), the parasitic reflectivity is estimated to be around 30 %, with $n_{Air} = 1$.

$$r = \left| \frac{n_{Si} - n_{Air}}{n_{Si} + n_{Air}} \right|^2 \quad (5.2)$$

Design-wise, it is possible to reduce the impact of the parasitic cavity on the transmission spectrum by changing the process flow to have the gold layers facing each other, but this would increase the fabrication complexity.

5.6 Conclusion

In this study, we developed a low-cost fabrication method for an in-plane FPI that includes fiber grooves, a microfluidic channel, and reservoirs. Our technique used TMAH etching and compensation structures to achieve perpendicular features with silicon (110). The technique is easy to implement and requires less expensive tooling for higher performances. We measured the device's quality factor to be 2.2×10^3 , indicating high performance. In the future, we plan to explore the potential of these FPIs for gas detection applications.

Acknowledgement

The authors would like to thank CMC for supporting the fabrication and Coventor MP for

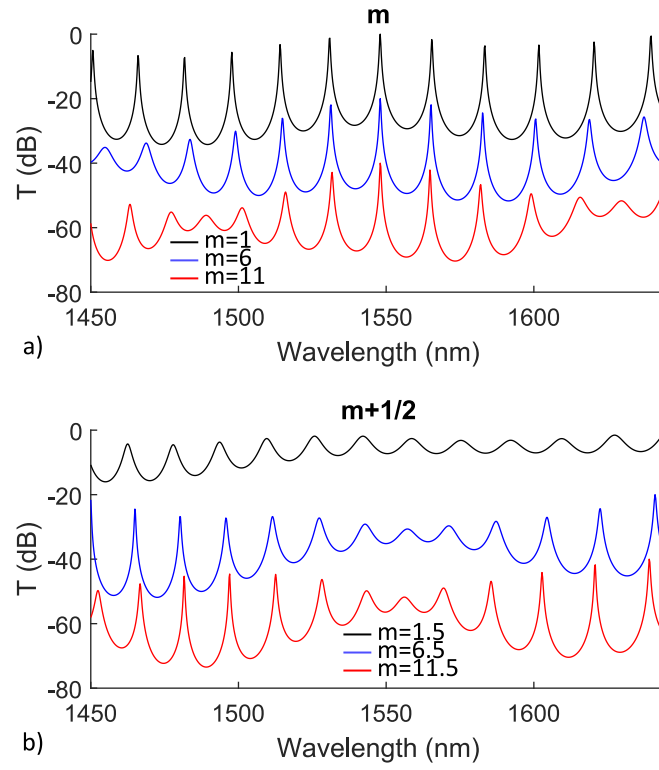


Figure 5.7 Simulated transmission spectrum in arbitrary units as a function of the order of resonance and the size of the silicon mirror width. a) Resonance order takes the value of an integer, denoted as m b) Resonance order takes values of $m + 1/2$, where m is an integer.

the access to SEMulator 3D software.

5.7 Information supplémentaires : Influence du substrat et du masque sur la qualité optique des cavités

L'article précédemment présenté dans ce chapitre montre qu'il est possible de fabriquer des cavités Fabry-Perot dont les facteurs de qualité atteignent l'ordre de 2×10^3 . Toutefois, les travaux en laboratoire ont montré une faible répétabilité, principalement dictée par le positionnement des fibres sur les miroirs. Cette section vise donc à comprendre et à améliorer la répétabilité des performances optiques.

Nous passons d'abord en revue les causes possibles, en particulier l'impact du traitement thermique du substrat sur la rugosité et la qualité optique suite à une gravure au TMAH. Nous comparons ensuite deux types de substrats, Czochralski (CZ) et Float-Zone (FZ), dont les concentrations en oxygène sont respectivement de l'ordre de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La qualité de gravure, et donc la rugosité des plans (111), reste un facteur clé pour la performance des cavités Fabry-Perot.

Deux facteurs principaux, indépendants de la solution de gravure, influencent la qualité finale des plans gravés, soit le traitement thermique et la concentration d'oxygène dans le substrat. Hein *et al.* ont étudié ces paramètres sur des plans (111) gravés au KOH avec un masque en nitrure de silicium [205]. Dans leur étude, le masque est déposé à une température non spécifiée, puis les échantillons subissent des recuits entre 1000 °C et 1200 °C. Les auteurs rapportent une augmentation de la rugosité par un facteur quatre avec l'augmentation de la température, ainsi qu'une gravure sous-masque plus prononcée dans les substrats CZ que FZ, bien que la rugosité associée n'ait pas été quantifiée. Cependant, aucune expérience sans recuit n'a été réalisée, ce qui ne permet pas de distinguer clairement l'effet du recuit de celui du dépôt initial du masque.

De leur côté, Chutani *et al.* ont étudié l'effet combiné de la température, de la concentration d'oxygène et du type de masque sur la rugosité après gravure au KOH [206]. Ils ont obtenu leurs meilleurs résultats avec un masque en nitrure et or déposé à 450 °C sur des substrats CZ riches en oxygène, et ont attribué cette amélioration à la nature du masque de gravure. Toutefois, ils n'ont pas pris en compte l'influence de la température de dépôt elle-même, ni cherché à isoler l'effet de la concentration d'oxygène à l'aide d'un substrat FZ à faible teneur en oxygène. Ces limites expérimentales laissent planer un doute sur le rôle réel du masque comparativement à celui du traitement thermique et de la concentration d'oxygène.

Ainsi, bien que les deux études convergent vers l'idée qu'un excès d'oxygène interstitiel et des traitements thermiques à haute température favorisent la précipitation et la formation de dislocations, ce qui augmentant la rugosité, la contribution exacte de chaque paramètre

demeure incertaine. Afin de clarifier ces interactions, nous examinons ici les quatre combinaisons possibles de température de dépôt (haute et basse) et de type de substrat (CZ et FZ), telles que présentées au Tableau 5.1. Le dépôt d'oxyde par PECVD à 300 °C, nettement inférieur aux températures testées par Chutani, nous permet d'explorer un régime thermique plus faible que dans les travaux antérieurs.

Tableau 5.1 Liste des échantillons et méthode de dépôt de la couche d'oxyde. TO : Oxyde Thermique

Échantillons	Nature du substrat	Masque d'oxyde
1	CZ	TO à 950 °C
2	CZ	PECVD à 300 °C
3	FZ	TO à 950 °C
4	FZ	PECVD à 300 °C

L'objectif est de comparer l'influence du procédé de dépôt et du type de substrat sur la rugosité des plans (111), ainsi que sur le facteur de qualité. Les cavités ont été fabriquées selon le procédé décrit à la section 5.4.2 et caractérisées suivant la méthode de la section 5.5. Comme il est impossible de mesurer la rugosité avant la caractérisation optique en gardant l'intégrité de l'échantillon, les mesures ont été effectuées après évaporation du métal réfléchissant. La rugosité a été mesurée par interférométrie à lumière blanche (Fogale Photomap 3D) sur les plans (111) exposés après clivage. Le modèle de rugosité utilisé pour les calculs est la S_a , soit la moyenne arithmétique des hauteurs sur une surface.

La Figure 5.8 montre les observations au microscope électronique. Le substrat CZ oxydé thermiquement présente des cratères de gravure atteignant une taille de l'ordre centaine de micromètres, comme déjà observé par Hein et Chutani [205,206]. Les trois autres échantillons montrent des surfaces nettement plus lisses.

La rugosité et les facteurs de qualité moyens sont présentés au Tableau 5.2. La rugosité moyenne diminue d'un facteur 2 à 3 lorsque la température de dépôt passe de 950 °C à 300 °C. L'échantillon FZ-PECVD est celui présentant la plus faible rugosité. Peu de différence est observée entre CZ et FZ pour un même traitement thermique. Les facteurs de qualité suivent la même tendance dont les meilleurs résultats sont obtenus avec FZ-PECVD, tandis que les pires proviennent de CZ-TO, soit la méthode utilisée dans la section principale de ce chapitre.

La Figure 5.9 présente la relation entre la rugosité mesurée et le facteur de qualité pour les quatre échantillons. Les échantillons fabriqués avec un oxyde thermique montrent une dispersion plus large que ceux fabriqués par PECVD. Cette différence concorde avec les observations des opérateurs, qui ont trouvé plus facile d'aligner les cavités dont l'oxyde à été

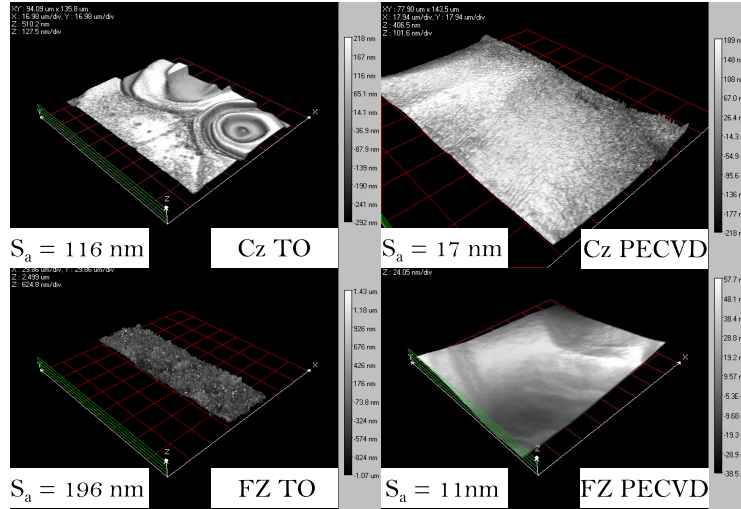


Figure 5.8 Observations au microscope électronique de quatre échantillons ayant subi des traitements thermiques et présentant des concentrations d'oxygène différentes.

Tableau 5.2 Valeur moyenne de la rugosité et facteurs de qualités obtenus selon le type de substrat et la méthode de dépôt de masque d'oxyde.

Échantillons	Rugosité moyenne	Facteur de Qualité moyen
Cz TO	$(93 \pm 52) \text{ nm}$	1030 ± 600
Cz PECVD	$(50 \pm 38) \text{ nm}$	1290 ± 500
Fz TO	$(138 \pm 75) \text{ nm}$	1360 ± 900
Fz PECVD	$(40 \pm 22) \text{ nm}$	1638 ± 300

déposé à basse température.

Les échantillons par PECVD affichent une distribution étroite, mais avec une distribution verticale notable. Celle-ci suggère un alignement non optimal pouvant provenir des manipulations. Enfin, pour les échantillons d'oxyde thermique, la rugosité plus élevée n'empêche pas d'obtenir certains dispositifs avec un bon facteur de qualité. Les opérateurs peuvent vraisemblablement ajuster les fibres optiques pour compenser l'irrégularité de surface.

Les résultats montrent clairement que la rugosité des plans (111) est dominée par le traitement thermique, bien plus que par le type de substrat. Le dépôt par PECVD à 300°C réduit la rugosité d'un facteur 2 à 3 par rapport à l'oxydation thermique à 950°C , et améliore la répétabilité des performances optiques lors de l'assemblage des dispositifs. Les cavités fabriquées avec un oxyde PECVD montrent les facteurs de qualité les plus élevés et les distributions de fabrication les plus resserrées. En revanche, les substrats oxydés thermiquement présentent les rugosités les plus élevées, les distributions les plus dispersées et les facteurs de qualité les plus faibles.

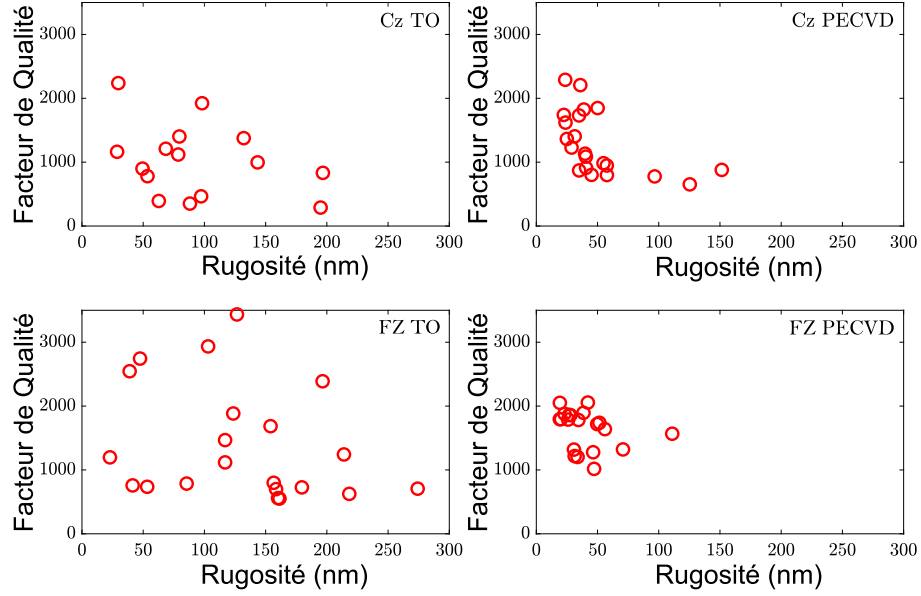


Figure 5.9 Facteur de qualité en fonction de la rugosité de surface des plans (111) suite à une gravure au TMAH

Ces résultats ne font pas un lien direct entre la quantité de dislocations causé par la précipitation de l'oxygène interstitiel et la qualité optique, mais donne des pistes de solutions pour améliorer les performances optiques. Les résultats obtenus suggèrent que l'amélioration du procédé doit d'abord passer par une réduction du traitement thermique, avant même de revoir le choix du substrat, dont le coût est d'un ordre de grandeur supérieur. Un dépôt d'oxyde basse température, combiné à un alignement efficace, offre une voie robuste pour des cavités Fabry-Perot dont la fabrication est plus fiables et de meilleure qualité.

5.8 Information supplémentaires : Comparaison de la finesse des dispositifs avec la littérature

L'article présente une méthode de fabrication de cavités Fabry-Perot gravées au TMAH sur silicium (110) offrant une excellente qualité optique, noté par une rugosité arithmétique surfacique de 40 nm et une déviation angulaire de 0.3° . Afin de comparer les résultats avec ceux de la littérature (Tableau 5.3), la finesse est privilégiée comme figure de mérite puisqu'elle est indépendante de la longueur de la cavité.

Le groupe de Gaber *et al.* a observé des *scallop*s de 127 nm, générant une rugosité RMS de 45 nm [200], tandis que le groupe de St-Gelais *et al.* a rapporté une rugosité RMS de 26 nm ainsi qu'une déviation angulaire inférieure à 0.5° . Ces deux méthodes reposant uniquement sur une gravure DRIE génèrent des finesse plus faibles en raison d'une rugosité de surface

élevée des miroirs ainsi que des déviations angulaires inhérentes au procédé. Le groupe de Lipson *et al.* a d'abord réalisé une gravure DRIE suivie d'un polissage au KOH, obtenant une rugosité de surface de 6.8 nm et une déviation angulaire de 0.01° , ce qui explique la finesse atteinte.

Bien que la combinaison d'une gravure DRIE et d'un polissage au TMAH affiche la meilleure performance rapportée, la gravure au TMAH seule surpasse les procédés plasma conventionnels tout en simplifiant considérablement la fabrication. Cette approche constitue ainsi un compromis intéressant entre performance optique et complexité du procédé de fabrication.

Tableau 5.3 Comparaison de la finesse des résonateurs Fabry-Perot selon la méthode de fabrication.

Méthode de fabrication	Finesse	Référence
DRIE + TMAH Si (110)	39	[198]
TMAH Si (110)	17.1	[196] (Ce travail)
DRIE	7.1	[199]
DRIE	≈ 5	[200]

CHAPITRE 6 RÉSUMÉ DES CONTRIBUTIONS EXPÉRIMENTALES SUR LES CAVITÉS FABRY-PEROT FONCTIONNALISÉES POUR LA DéTECTION CHIMIQUE ET IMPACT DE LA TEMPÉRATURE

Ce chapitre présente une synthèse de deux travaux expérimentaux consacrés à la caractérisation de cavités Fabry-Perot fonctionnalisées par des polymères lors d'expositions à des gaz. Ces dispositifs exploitent le gonflement des polymères comme mécanisme principal de transduction optomécanique.

Le premier travail¹ étudie la réponse à l'alcool isopropylique (IPA), à la vapeur d'eau et à la température, tandis que le second² étend cette approche à des gaz atmosphériques tels que le CO₂ et le CH₄, en comparant plusieurs polymères. Ensemble, ces études mettent en évidence le lien direct entre la sensibilité des dispositifs, le bruit de mesure et la limite de détection atteignable.

La méthode de fabrication repose sur une gravure anisotrope liquide au TMAH du silicium (110), telle que présentée au Chapitre 5. Ce procédé permet d'obtenir des parois (111) verticales, parallèles et faiblement rugueuses, qui constituent les miroirs des cavités Fabry-Perot.

Les détails relatifs au montage optique ainsi qu'au système d'injection de gaz sont présentés à la section 4.2 du Chapitre 4. Dans le cadre de ce chapitre, le modèle de sensibilité développé à la section 3.7 est utilisé en considérant que la réponse du dispositif est principalement attribuable aux propriétés intrinsèques du polymère, l'influence de la géométrie de la cavité étant supposée négligeable. L'impact de la géométrie sur la sensibilité sera toutefois analysé et démontré de manière détaillée au Chapitre 8.

6.1 Préparation des échantillons

Pour explorer le modèle de la section 3.7, des cavités Fabry-Perot ont été fabriquées selon le procédé détaillé au Chapitre 5, puis fonctionnalisées avec divers polymères. Les cavités ont une profondeur de 90 μm , une longueur de 65 μm et des miroirs ayant une épaisseur allant de 1 μm à 3.5 μm . Nous avons étudié les sensibilités face à des composés organiques volatils, des vapeurs d'eau et des gaz atmosphériques tels que le méthane et le CO₂. Le polyhexaméthylène

1. R. Guertin, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, "Low-cost fabrication of an on-chip Fabry-Perot interferometer for dry environmental monitoring," dans *2023 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN) and SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC)*. IEEE, 2023, p. 1–2.

2. R. Guertin, M.-A. Bianki, O. Figueroa, C. Amoah, W. Skene et Y.-A. Peter, "Polymer functionalized on-chip Fabry-Perot interferometer for CO₂ and CH₄ sensing," dans *2024 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*. IEEE, 2024, p. 1–2.

biguanide (PHMB) et le polyéthylène glycol³ (PEG) ont été employés pour les mesures d'IPA et d'eau en raison de leur compatibilité de polarité. Le polydimethylsiloxane (PDMS), le poly(éthylène co-vinyl acetate) (PEVA) et le polypropylène (PP) ont été choisis en raison de leur emploi dans la littérature pour la détection de gaz [18, 31, 128].

Les conditions de préparation des polymères sont résumées au Tableau 6.1. Les polymères en solution sont injectés directement dans les réservoirs à l'aide de seringues munies d'aiguilles d'injection de taille 23G. Par capillarité, la solution remplit la cavité puis s'évapore, laissant un film solide. Les précurseurs du PDMS⁴ sont mélangés puis déposés par la même méthode. Quant au PEVA et au PP, ils sont chauffés dans les réservoirs jusqu'à leur température de fusion, puis à l'état liquide, ils pénètrent aussi la cavité optique par capillarité.

6.2 Mesure de gaz

Les mesures de gaz ont été réalisées à l'aide du montage décrit à la section 4.2.2. Des expériences ont été menées sur des analytes gazeux et liquides. Pour le méthane et le CO₂, deux débitmètres ont fourni un flux de 1×10^4 sccm d'azote pour la dilution et de 50 sccm de gaz cible. Les gaz utilisés étaient un mélange de 10 % CH₄ dans N₂ ainsi que du CO₂ pur.

Pour les analytes liquides, l'IPA et l'eau ont été placés dans un bulleur, puis un flux d'azote allant jusqu'à 50 sccm a été utilisé pour entraîner leurs vapeurs. Pour l'ensemble des mesures, la température a été maintenue à $30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'assurer une stabilité thermique.

La Figure 6.1a illustre la séquence d'injection de CO₂, appliquée de façon incrémentale de 0 ppm à 17 250 ppm sur un capteur fonctionnalisé avec du PDMS. Les spectres de transmissions ont été enregistrés toutes les 10 s au moyen du montage optique présenté à la section 4.2.2. Le décalage $\Delta\lambda$ résultant d'un pic est montré à la Figure 6.1b. En début de mesure, une dérive est apparue lors de la transition de l'air ambiant vers l'azote pur. Cette dérive a été retirée lors de l'analyse. Le déplacement maximal du pic de résonance atteint environ 15 pm.

Des mesures similaires ont été effectuées pour chaque combinaison polymère-analyte, et les courbes de sensibilité correspondantes sont présentées aux Figures 6.2a-6.2d. En appliquant le modèle linéaire de l'équation 3.40, les pentes obtenues donnent les sensibilités γ , résumées au Tableau 6.2. Dans ce tableau, les entrées marquées « faible » indiquent que le capteur n'a produit aucun déplacement détectable. La plupart des sensibilités sont positives, sauf pour le méthane. Cette réponse négative peut s'expliquer par une légère contraction du polymère

3. Polyéthylène Glycol, dont la masse moléculaire est 2000 DA.

4. PDMS Sylgard 184 10 :1

Tableau 6.1 Liste des polymères utilisés pour les mesures de gaz ainsi que les conditions d'injection des polymères dans les micro canaux microfluidique

Polymère	Préparation	Analyte visé
PHMB	35 % $\frac{m}{m}$ dans H ₂ O	IPA, H ₂ O
PEG	41 % $\frac{m}{m}$ dans H ₂ O	IPA, H ₂ O
PDMS	Polymérisation in-situ	CO ₂ , CH ₄
PEVA	Fusion in-situ à 180 °C	CO ₂ , CH ₄
PP	Fusion in-situ à 160 °C	CO ₂ , CH ₄

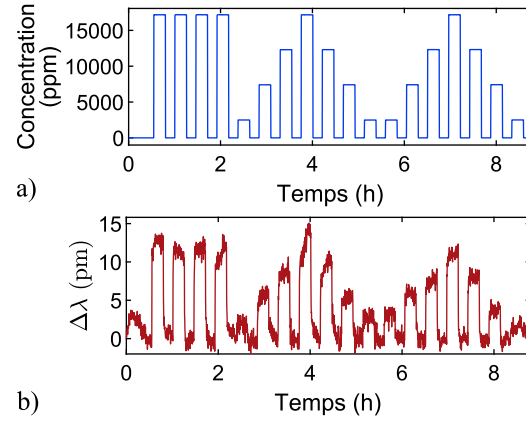


Figure 6.1 Mesure de CO₂ sur un capteur fonctionnalisé au PDMS. a) Concentration de CO₂ injectée au cours du temps. b) Déplacement spectral mesuré d'un pic de résonance.

ou par un coefficient γ_n négatif. Enfin, les sensibilités aux vapeurs liquides dépassent celles aux gaz de un à trois ordres de grandeur. Cet écart s'explique en partie par la corrélation inverse entre le coefficient de partition et la pression de vapeur à saturation [118, 209].

Lors de la réalisation de ces mesures, un régime linéaire a été étudié, le montage d'injection de gaz ne permettant pas d'atteindre le régime de saturation.

6.3 Réponse à la température

L'influence de la température a été évaluée en modulant la température du flux d'entrée du gaz de dilution (N₂) de 25 °C à 41 °C par pas de 1 °C. Les résultats sont présentés à la Figure 6.3. Pour le PHMB, le coefficient de dilatation thermique est linéaire et vaut 0.1 nm °C⁻¹. En revanche, la réponse du PEG est nettement non-linéaire et se modélise par la loi puissance suivante

$$\alpha = 2.9 \times 10^{-10} \Delta T^{5.7} \text{ nm } ^\circ\text{C}^{-1}. \quad (6.1)$$

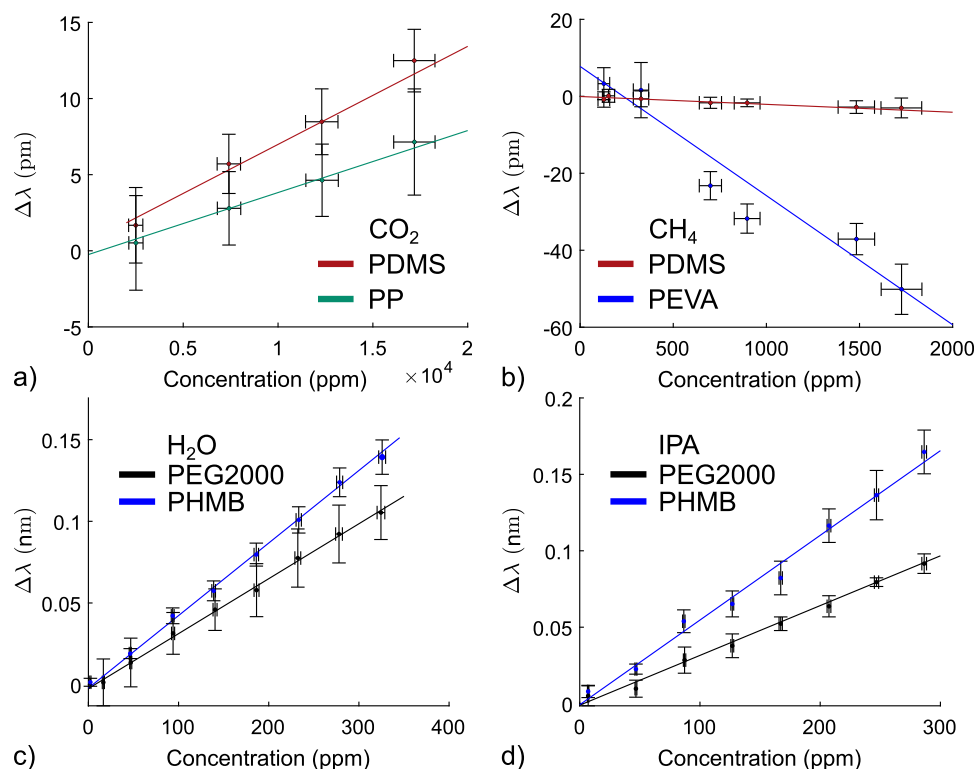


Figure 6.2 Réponse des cavités fonctionnalisées pour différents gaz. a) CO₂ b) CH₄ c) Vapeur d'eau d) IPA. Cinq polymères ont été testés, soit le PDMS, PP, PEVA, PEG et PHMB. Les barres d'erreur correspondent à 3σ . Les erreurs sur les concentrations sont calculées à partir de l'équation 4.9. Les erreurs sur le décalage en longueur d'onde sont mesurées à partir du bruit optique.

Cette non-linéarité découle du fait que l'intervalle de température exploré se situe près de la transition vitreuse du polymère. Le bruit thermique est d'approximativement 0.2°C , et le bruit optique d'approximativement environ 0.01 nm . Ces incertitudes sont trop faibles pour apparaître à la Figure 6.3. Le niveau de bruit optique reste similaire à celui observé lors de mesures de gaz.

La comparaison avec les mesures sur l'IPA et l'eau met en évidence la forte sensibilité des capteurs à la température. Pour le PHMB, une variation de 0.2°C produit un décalage spectral comparable à celui causé par environ 45 ppm de ces analytes, ce qui correspond directement à la limite de détection. Pour les gaz tels que le méthane et le CO₂, l'impact thermique est encore plus marqué. Une variation de 0.2°C produit un bruit un ordre de grandeur plus grand que la limite de détection mesuré pour ces gaz, si l'on suppose des coefficients thermiques comparables à ceux du PHMB. Ainsi, lors des mesures de gaz, la stabilité thermique devient un facteur critique.

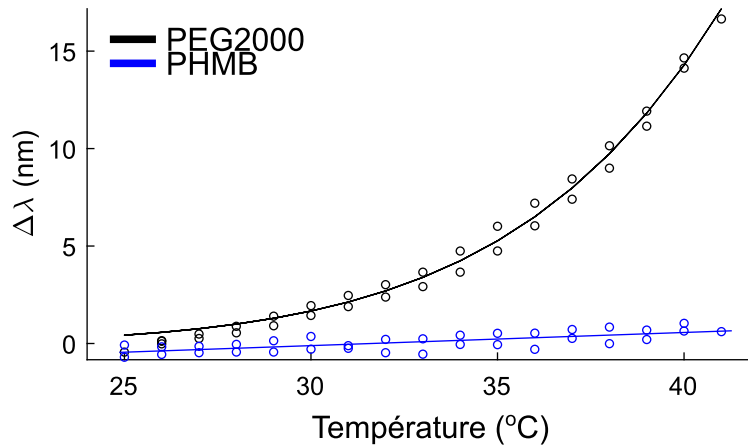


Figure 6.3 Réponse thermique des capteurs fonctionnalisés avec du PEG et du PHMB. La température du gaz d'entrée a été modulée de 25 °C à 41 °C, puis ramenée à 25 °C. Les barres d'erreur (3σ) sont de 0.2 °C pour la température et 0.01 nm pour la longueur d'onde. Elles ont été omises sur le graphique pour en augmenter la clarté.

6.4 Comparaison avec les autres senseurs

Pour situer la performance des capteurs développés dans ce travail, nous comparons leur LOD et leur plage d'opération à celles de dispositifs issus de la littérature. La LOD constitue un indicateur pertinent puisqu'elle reflète à la fois le bruit de mesure et la sensibilité du capteur, deux paramètres essentiels pour la détection de gaz. De plus, la plage d'opération permet d'évaluer l'étendue utile de mesure et le risque de saturation. Il faut toutefois rappeler que cette plage est souvent limitée par le montage expérimental et l'expérience réalisée plutôt que par les capteurs eux-mêmes. Le Tableau 6.3 présente ces comparaisons.

Dans le cas de l'IPA, le capteur fonctionnalisé avec du PHMB présente une sensibilité un ordre

Tableau 6.2 Sensibilités des polymères et limites de détection (LOD) pour le méthane, le CO₂, l'eau et l'IPA.

Polymère	Sensibilité γ (pm ppm ⁻¹)		LOD (ppm)	
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂
PDMS	-2.0×10^{-3}	6.4×10^{-4}	1.6×10^3	5.0×10^3
PEVA	-3.4×10^{-2}	Faible	5.7×10^2	-
PP	Faible	4.1×10^{-4}	-	1.0×10^4
	H ₂ O	IPA	H ₂ O	IPA
PEG	3.4×10^{-1}	3.3×10^{-1}	133	82
PHMB	4.4×10^{-1}	5.5×10^{-1}	43	58

Tableau 6.3 Comparaison des capteurs basée sur un changement de longueur d'onde de résonance présentés dans ce travail et dans la littérature. Comparaison entre la sensibilité, la LOD ainsi que les concentrations maximales mesurées

Analyte	Polymère	Type	γ (pm/ppm)	LOD (ppm)	Conc. Max. (ppm)	Référence
IPA	PEG	FPI	3.3×10^{-1}	82	290	Ce travail
	PHMB	FPI	5.5×10^{-1}	58	290	Ce travail
	PHMB	WGM	4×10^{-2}	19	2000	[122]
	SU-8	WGM	8×10^{-2}	46	2000	[122]
	SU-8	WGM	7×10^{-2}	64	1577	[118]
	SU-8	FPI	7×10^{-2}	-	4100	[128]
H ₂ O	PEG	FPI	3.4×10^{-1}	133	325	Ce travail
	PHMB	FPI	4.4×10^{-1}	43	325	Ce travail
	PHMB	WGM	1.1×10^{-1}	14	840	[122]
	SU-8	WGM	2.5×10^{-1}	44	840	[122]
	SU-8	FPI	2.0×10^{-1}	-	945	[128]
	SU-8	WGM	3.9×10^{-1}	11	3530	[118]
CO ₂	PDMS	FPI	6.4×10^{-4}	5.0×10^3	17 250	Ce travail
	PP	FPI	4.1×10^{-4}	1.0×10^4	17 250	Ce travail
	PHMB	WGM	5×10^{-3}	6×10^2	1350	[122]
	SU-8	WGM	1×10^{-2}	1.9×10^3	1350	[122]
	PHMB	FPI	12.2	-	700	[210]
	PHMB	WGM	4.6×10^{-1}	-	700	[211]
CH ₄	PDMS	FPI	-2.0×10^{-3}	1.6×10^3	1725	Ce travail
	PEVA	FPI	-3.4×10^{-2}	5.7×10^2	1725	Ce travail

de grandeur supérieure à celle d'un capteur à WGM utilisant le même polymère. Toutefois, les deux dispositifs offrent une LOD comparable, ce qui indique que la cavité FPI présente un bruit environ dix fois plus élevé. Cette différence peut s'expliquer par le facteur de qualité intrinsèquement plus faible des FPI puisque la limite de détection dépend en effet directement de la capacité à déterminer avec précision la position d'un pic de résonance [212]. Une analyse détaillée du bruit est présentée à la section 9.1. Pour les mesures sur l'eau, ce même capteur montre une sensibilité quatre fois plus élevée, et une LOD d'autant plus élevée, ce qui indique que la limite de détection dépend à la fois du capteur et de certains facteurs externes, tels que les variations de température dans le laboratoire et la précision des débitmètres.

Pour le CO₂, les sensibilités mesurées dans ce travail sont de un à cinq ordres de grandeur plus faibles que celles rapportées par d'autres dispositifs optiques, alors que la LOD ne diffère que d'un ordre de grandeur. La plage de mesure accessible ici est toutefois plus vaste. Pourtant, les LOD obtenues demeurent supérieures aux niveaux atmosphériques typiques (410 ppm [213]).

Pour le méthane, dont la concentration atmosphérique est d'environ 1.8 ppm [213], le capteur à base de PEVA reste également insuffisant, puisque la LOD mesurée est deux ordres de grandeur trop élevée. Ces performances restreignent donc l'usage à des environnements dans lesquels les concentrations sont nettement plus élevées.

Pour situer ces capteurs au sein d'un ensemble plus large de technologies, nous comparons leur LOD et leur plage d'opération à la Figure 6.4. Les capteurs fonctionnalisés au PEVA et au PDMS présentent une LOD relativement élevée au CH_4 , et donc moins performants par rapport aux autres approches rapportées dans la littérature. Pour se rapprocher des techniques les plus sensibles, en particulier des méthodes basées sur l'absorption optique, une amélioration d'au moins deux ordres de grandeur de la LOD serait nécessaire. Dans le cas du CO_2 , les capteurs étudiés ici restent également en deçà des performances des dispositifs commerciaux et un gain comparable, de l'ordre de deux ordres de grandeur, serait requis pour atteindre un niveau de compétitivité.

6.5 Conclusion

Ces résultats montrent que les cavités Fabry-Perot fonctionnalisées par des polymères constituent une plateforme prometteuse pour la détection de gaz. La réponse spectrale observée est considérée dominée par le gonflement du polymère, et les sensibilités obtenues dépendent fortement à la fois du matériau choisi et de la nature de l'analyte. Il a été constaté que les réponses sont nettement plus élevées pour les vapeurs de liquides que pour les gaz atmosphériques.

Les résultats montrent que la température constitue un facteur limitant majeur. Une variation de 0.2°C produit un bruit comparable à celui mesuré. Un contrôle thermique est donc indispensable pour maintenir la précision des mesures et assurer une limite de détection fiable. Ces observations renforcent l'intérêt d'identifier des polymères intrinsèquement peu sensibles à la température ou de concevoir des géométries compensées thermiquement, comme démontré par Bianki [123] dans le cas de microdisques suspendus.

Ces travaux soulignent la nécessité d'une compréhension plus approfondie des mécanismes mécaniques et optiques qui gouvernent la sensibilité des cavités. Les capteurs actuels demeurent insuffisamment sensibles pour plusieurs gaz d'intérêt, et leur optimisation passe par l'élaboration de modèles plus précis. Pour des applications visant des performances comparables à celles des systèmes olfactifs biologiques, une augmentation de la sensibilité de trois à quatre ordres de grandeur est requise. Les chapitres 7 et 8 proposeront ainsi des modèles optiques et mécaniques destinés à accroître la sensibilité et à améliorer les performances

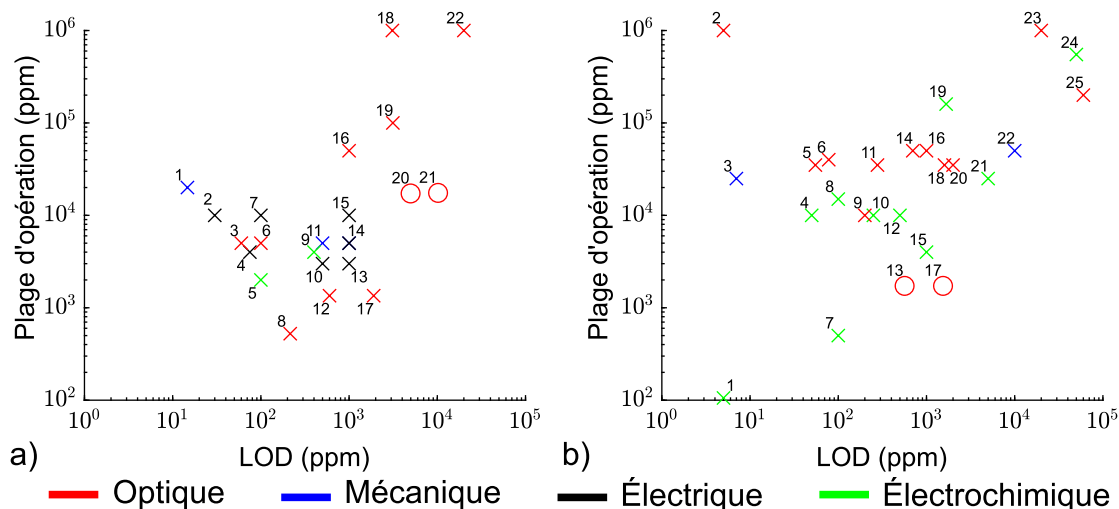


Figure 6.4 Limite de détection et plage d'opération pour plusieurs capteurs de a) CO_2 et b) CH_4 . Les cercles représentent les dispositifs composés de PDMS, PP et PEVA présentés dans ce travail et les croix représentent les dispositifs de la littérature. Les références de ces capteurs sont présentées aux Annexes A et B.

globales des dispositifs.

Ce travail établit les bases expérimentales pour l'utilisation de cavités Fabry-Perot intégrées sur puce comme plateforme de détection de gaz. Il fournit une preuve de concept complète, soit la méthode de fabrication, intégration des polymères et caractérisation optique. Ces avancées servent d'assise aux chapitres suivants, qui aborderont l'augmentation de la sensibilité optique et mécanique. L'étude détaillée des matériaux et des polymères ainsi que de leurs interactions chimiques avec les gaz n'y sera pas traitée, mais demeure une avenue essentielle pour augmenter les performances des capteurs.

CHAPITRE 7 ARTICLE 2 - OPTICAL MODELING OF INTERNAL AND EXTERNAL IN-PLANE FABRY-PEROT INTERFEROMETERS FOR SENSING POLYMER SWELLING

Ce chapitre est une reproduction d'un article publié dans le *Journal of Optical Microsystems*¹ portant sur le développement d'un modèle optique pour la conception de cavités Fabry-Perot internes et externes. Le découplage mécanique entre la longueur du microcanal polymère et celle de la cavité optique résonante, rendu possible par l'utilisation de cavités optiques externes, met en évidence un fort potentiel d'augmentation de la sensibilité. De plus, l'architecture de la cavité externe permet de relaxer les contraintes sur les propriétés optiques des polymères. L'étude s'appuie sur la conception et la fabrication d'un interféromètre gravé dans le silicium présentées au Chapitre 5.

7.1 Authors and affiliations

Régis Guertin¹, Ali Khurshidi¹, Marc-Antoine Bianki¹, Suhas Kottigegollahalli-Sreenivas² and Yves-Alain Peter¹

1-Department of Engineering Physics, Polytechnique Montréal, Montréal, Canada

2-Department of Electrical and Electronics Engineering, Birla Institute of Technology and Science, Pilani – Hyderabad Campus, Telangana, 500078, India

Date de soumission : 12 février 2026

7.2 Abstract

We present an optical model for polymer-functionalized in-plane Fabry-Perot Interferometers (FPIs), developed to enhance device sensitivity by exploiting polymer swelling as a micro-actuation mechanism for environmental and gas sensing applications. We investigate both internal and external optical cavity designs and fabricate external FPIs on silicon with adjustable cavity lengths. In the external configuration, the polymer interaction length is decoupled from the optical cavity length, allowing polymer swelling to be efficiently transduced into a change in resonant wavelength. This work is validated by using temperature modulation to induce polymer swelling. The external configuration enables an increase in

1. R. Guertin, A. Kurshidi, M.-A. Bianki, S. Kottigegollahalli-Sreenivas et Y.-A. Peter, "Optical Modeling of Internal and External In-Plane Fabry-Perot Interferometers for Sensing Polymer Swelling," *Journal of Optical Microsystems*, 2026.

sensitivity by a factor of two and the measurement of polymers opaque to infrared light, broadening material options for future applications.

7.3 Introduction

Polymer swelling is widely used to measure environmental parameters such as temperature, gas concentration, and humidity [31, 80, 118, 120, 122, 235]. Temperature-induced swelling originates from thermal expansion governed by the linear coefficient of thermal expansion (CTE), whereas gas and humidity induce swelling through absorption and chemical interactions with the polymer [236]. In all cases, polymer swelling can be interpreted as a micro-actuation mechanism capable of producing controlled mechanical deformations, which can be efficiently transduced using optical resonators. This principle has been integrated into a variety of photonic platforms, such as optical fibers [237–239], microdisks [118, 122], and in-plane FPIs [207, 208].

Microdisk resonators provide higher optical quality factors (Q-factors) than FPIs and non-resonant interferometers, making them particularly well suited for achieving low limits of detection (LOD) [212]. However, their operation often relies on suspended geometries [118, 122], complicating large-scale integration and multiplexed sensing with wide variety of polymers. By contrast, in-plane FPIs fabricated through silicon micromachining present a robust and scalable alternative [18, 128, 208]. These devices can be encapsulated, arranged in sensor arrays, and individually functionalized with various polymers during a final fabrication step. The functionalisation is versatile as any liquid-state polymer can be deposited directly into the cavity, including melts, solutions, and in-situ polymerization. The sensing mechanism relies on shifts in the resonance wavelength, which arises from polymer swelling in the presence of external stimuli. The stimuli changes both the polymer’s refractive index and polymer’s microchannel length by mirror deformation, modulating the optical response.

To improve the performance of in-plane FPIs, previous studies have pursued two main approaches. One involves increasing the Q-factor by fabricating curved mirrors using deep reactive ion etching [200], whereas others employ anisotropic etching to define planar mirrors with reduced surface roughness [196]. Although these techniques enhance the Q-factor and generally lower the limit of detection [212], they do not affect the device’s intrinsic sensitivity. Sensitivity therefore remains a key limitation and must be addressed through the combined engineering of both the polymer actuator and the optical cavity configuration.

External optical cavity architectures have been proposed as a means to enhance sensitivity by modifying the relationship between mechanical deformation and optical response [240].

However, such concepts have not yet been implemented in an on-chip, in-plane configuration compatible with silicon micromachining.

In this work, we develop an optical model for polymer-functionalized in-plane FPIs that exploits polymer swelling as a micro-actuation mechanism. Both internal and external cavity configurations are investigated, and external FPIs with adjustable optical cavity lengths are fabricated on silicon. By decoupling the polymer interaction length from the optical cavity length, polymer swelling is efficiently transduced into a change in cavity size. Experimental validation is performed by inducing polymer swelling through temperature modulation, which serves as a controlled stimulus to emulate swelling responses expected from various external perturbations.

7.4 Optical Model

The device consists of a polymer confined within a microchannel etched in silicon and formed with flexible and rigid walls as illustrated in Fig 7.1. Upon external stimuli, the polymer swells and exerts pressure on the flexible wall causing a deformation, thus increasing the length of the microchannel by Δz . To model this deformation, the normalized swelling of the polymer under stimuli in a polymer cavity of length L is expressed as follows:

$$\frac{\Delta z}{L} = R\alpha\Delta T, \quad (7.1)$$

where α is the CTE and ΔT the change in temperature. The mechanical factor R accounts for mirror stiffness and confinement between rigid plates [241].

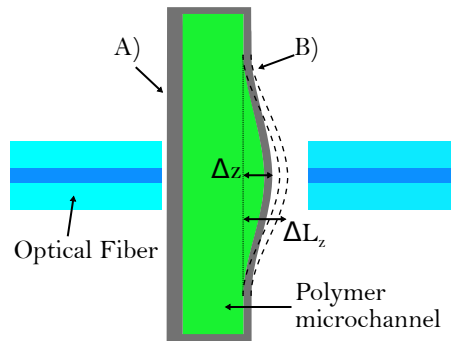


Figure 7.1 Swelling model of a polymer in a microchannel channel. The dotted line represents the cavity at rest and the dashed line is the swelling without constrains. A) Rigid and B) Flexible mirrors

To measure this displacement, a FPI is used. Its wavelength peaks correspond to the res-

onance condition which is function of the optical cavity length (d) and the refractive index (n) and is expressed as

$$m\lambda = 2nd, \quad (7.2)$$

where m is the resonance order and λ the wavelength. From this resonance condition, the resulting normalized wavelength shift ($\Delta\lambda$) can be determined with:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta n \Delta d}{nd}. \quad (7.3)$$

In this study, the variation of the refractive index of the polymer is considered small compared to mechanical swelling based on previous results [18]. In particular, St-Gelais *et al.* reported that the contribution from mechanical expansion is at least one order of magnitude larger than that from refractive index changes, justifying neglecting the refractive index variations and associated higher-order terms. Considering the mechanical displacement, two distinct configurations can be studied depending on the position of the optical cavity and the polymer's microchannel, as illustrated in Fig 7.2. In Fig 7.2a, the internal configuration, the optical cavity is located in between two gold-coated silicon mirrors and within the polymer microchannel. In Fig 7.2b, the external configuration, the optical cavity is located in between a reflective gold-coated optical fiber tip and a gold-coated silicon mirror.

In the internal configuration, the polymer is located within the optical cavity, making the optical cavity and the polymer microchannel coupled together and equal in length ($d = L$). Thus, the microchannel's change in length is directly equal to the cavity's mirror displacement ($\Delta z = \Delta d$) and the wavelength shift is expressed as

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = R\alpha\Delta T. \quad (7.4)$$

The sensitivity (S) of the device is defined as the ratio of the wavelength shift to the magnitude of the stimuli and is expressed as

$$\frac{S}{\lambda} = R\alpha. \quad (7.5)$$

This configuration's sensitivity doesn't depend on the optical cavity's characteristics but only on the polymer's swelling characteristics and the mechanical factor.

In the external configuration, the optical cavity length is decoupled from the polymer's length. In this case, the change in the cavity length is still equal to the change of the microchannel's length but in the opposite direction ($\Delta d = -\Delta z$). Thus, the sensitivity of the device is

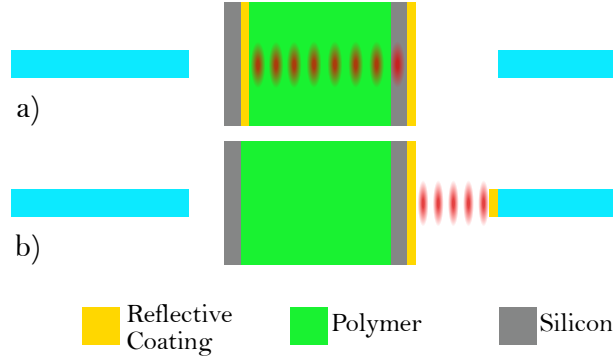


Figure 7.2 Optical device schematics and location of resonances in red. a) Internal configuration where the optical cavity is located in the polymer's microchannel. b) External configuration where the optical cavity is located outside the polymer's microchannel.

expressed as:

$$\frac{S}{\lambda} = -R\alpha \frac{L}{d}. \quad (7.6)$$

In the external configuration, the optical factor $\frac{L}{d}$ modulates the sensitivity by decoupling the polymer channel's length from the optical cavity length. Reducing the FPI's optical length (d) increases the wavelength shift for an equivalent mirror displacement, and thus the sensitivity. From an optical perspective, a shorter cavity also increases the free spectral range (FSR), often yielding fewer resonance peak within the scanning range while having no effect on the dynamic range. Additionally, according to Eq. (7.6), a longer polymer microchannel should produce greater swelling along the optical axis, enhancing response compared with the internal design. However, the effect of the mechanical factor and cavity length RL remains unclear, and increasing L does not guarantee higher sensitivity as it is influenced by the geometry and mechanical properties [241].

7.5 Fabrication and Optical Characterization

Devices for external configuration were fabricated on silicon (110) wafers using anisotropic etching with TMAH as shown in Fig 7.3 using a similar process as presented in previous work [196]. A 250 nm SiO_2 layer was deposited by PECVD at 300 °C to reduce surface roughness during etching [197]. The wafer orientation was aligned within 0.05° of the [112] direction with a TMAH first etch. The device pattern was subsequently etched again to achieve a depth of 100 μm. In the external configuration, a reflective coating consisting of 8 nm of chromium and 22 nm of gold was evaporated at an angle of 87°, selectively coating

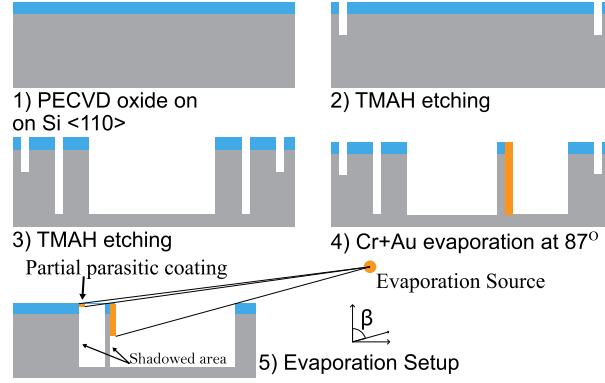


Figure 7.3 1)-4) Fabrication Process. 5) Evaporation setup with evaporation angle β and target metal to evaporate at the source.

the exterior of one mirror per polymer channel, as seen in Fig 7.2b. This contrast with the internal configuration where the coating was applied in a more symmetrical manner with an evaporation angle of 35° [196,208]. The angled deposition results in a partial coating of about $3\mu\text{m}$ on top of the second silicon wall, which may cause unwanted reflections if within the optical path. Thus, alignment must be precise to avoid parasitic cavities. The etching depth mitigates this effect, as each fiber with a radius of $62.5\mu\text{m}$, had its core positioned below the parasitic reflective area. In the external configuration, the second mirror is formed by a cleaved optical fiber coated with the same reflective coating. The device functionalisation was performed by injecting liquid-phase polymers into the microchannels through capillary forces. Twelve devices were fabricated, of which half were functionalized with in-situ polymerized PDMS and the other half with in-situ UV cured SU-8 2000.

For the optical characterization, a tunable laser source (Keysight N7776C) ranging from 1450 nm to 1650 nm and photodiodes (Keysight N7745C) are used. Light was coupled to the cavities using cleaved SMF-28 optical fibers. All fibers were positioned at various distances from the reflecting mirrors to adjust the optical cavity length and were fixed using UV curable adhesive. Optical spectra are shown in Fig 7.4. The optical cavity length d is calculated from the interference peaks using

$$d = \frac{1}{2n_a} \frac{\lambda_2 \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (7.7)$$

where λ_1 and λ_2 are two adjacent resonant peak wavelengths and n_a the refractive index of air. From Fig 7.4, the Q-factor ranges from 250 to 500, lower than those in prior devices being on the order of 2×10^3 [196]. This reduction is due to the imperfect alignments of the optical fiber, which lacks the inherent parallelism of etched (111) silicon mirrors, increasing

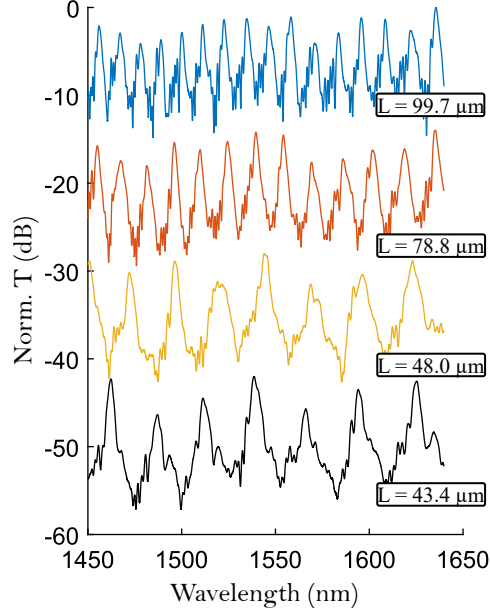


Figure 7.4 Optical spectra in external configuration for different cavity length with an empty polymer channel.

the limit of detection by a factor 4 to 8 [212]. In addition, parasitic cavities appear, caused by either reflections from non-coated silicon walls or higher-order modes induced by fiber misalignment.

7.6 Results and discussion

The sensitivities to temperature were measured by tracking the resonant peak wavelength of the devices as the temperature varied. A Thorlabs MTD1020 Peltier controller was used to control the temperature from 15 °C to 35 °C with a maximum deviation of 10 mK. Fabricated samples had polymer microchannels length of 63 μm and optical cavities ranging from 30 μm to 255 μm . Figure 7.5 shows the response of two of the six PDMS-filled cavities with different optical cavity length. The six other cavities filled with SU-8 were tested under the same conditions and yielded similar results. The model in Eq. (7.4) is fitted and the slope corresponds to the sensitivity. Both polymers showed a linear response, in contrast to earlier reports of nonlinear effects caused by phase transitions [207]. The figure demonstrates that the sensitivity varies with optical cavity length. According to Eq. (7.3), a mechanical displacement on the order of 75 nm corresponds to normalized wavelength shifts of 1×10^{-3} for a 75.5 μm optical cavity and 2.5×10^{-3} for a 30.4 μm optical cavity. Figure 7.6 shows the measured sensitivity as a function of inverse cavity length. The model in Eq. (7.6) is fitted to the experimental results for both polymers. By calculating the slope, the $R\alpha L$ coefficients are evaluated to

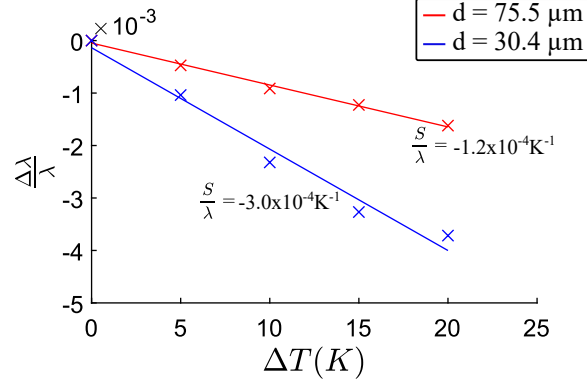


Figure 7.5 Wavelength shift as a function of temperature change for two PDMS filled cavities. The reference temperature is 15 °C.

$6.1 \times 10^{-9} \text{ m K}^{-1}$ for PDMS and $1.5 \times 10^{-8} \text{ m K}^{-1}$ for SU-8. As both polymer microchannels are 63 μm in length, the $R\alpha$ coefficients are evaluated to $0.96 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ and $2.37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ respectively. These values contrast with reported CTE of $2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ for PDMS [242] and $1.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ for SU-8 [123]. These differences likely reflect mechanical effects with $R \neq 1$. The thickness of the mirror might play a role as the PDMS sensors, which had thicker mirrors, showed lower sensitivity. Non-flexible mirrors have previously been found to reduce polymer swelling sensor sensitivity [18]. It is worth noting that, according to Timoshenko *et al.*, the stiffness of a plate scales with the cube of its thickness [243], which may contribute to this behavior, although a more detailed analysis would be required to confirm this effect in the present configuration [244]. Moreover, variations in deposition technique cause large differences in reported CTEs [245], moreover contributing to the discrepancy. To further increase the sensitivity, $R\alpha$ should nonetheless be increased and more work has to be done to clearly identify the underlying mechanics. Variation in sensitivity, seen as deviations from the model, may also arise due to fabrication deviations such as uneven polymer filling, mirror thickness variation, and inconsistent fiber positioning. Since the mirror is fixed on three sides, the deformation is uneven, making fiber positioning critical. The current setup may not achieve optimal placement.

The internal cavity model predicts the sensitivity being directly proportional to $R\alpha$. For the PDMS external devices, the maximum sensitivity obtained is $1.93 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, which is twice larger than $R\alpha$. For the SU-8 external sensors, the maximum sensitivity obtained is $3.89 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ which is 1.6 times larger than $R\alpha$. These results show that decoupling the polymer microchannel to the optical cavity by having external cavities is an avenue to increase the sensitivity. However, internal cavities remain pertinent when variation in refractive index dominates swelling, which is unexplored in this work. Even greater sensitivity

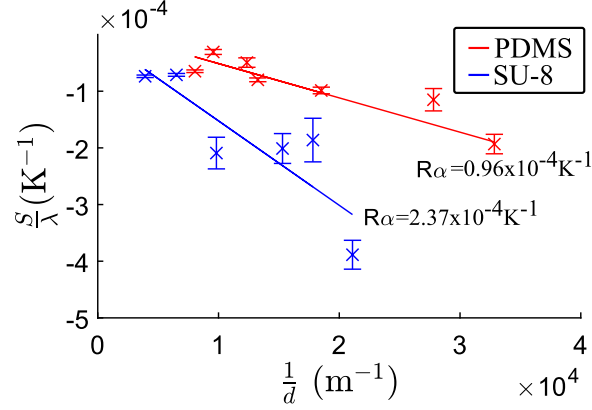


Figure 7.6 Normalized temperature sensitivity of SU-8 and PDMS functionalized sensors as a function of the inverse optical cavity length, from 30 μm to 255 μm . The mirror thickness of PDMS and SU-8 sensors are 3.7 μm and 2.7 μm respectively. The polymer microchannel is 63 μm long for all devices.

could be achieved with smaller external optical cavities. However, positioning the fiber's mirror parallel to the chip's mirror remains manually challenging. This step limits the minimum cavity length to about 30 μm , as shorter optical cavities could not be fabricated due to losses of the resonances. Integrating the mirror directly on the chip would ease alignment and allow for shorter cavities, but it would require major changes to the fabrication process. One possible process would fabricate the mirrors, evaporate a metal coating, and etch the polymer channel afterwards. Other methods reported in the literature may help to increase alignment tolerances. A microsphere placed inside the cavity was previously reported raising the Q factor and reducing misalignment sensitivity up to 2° for cavities as short as 4 μm [246]. Alternatively, etching a concave mirror at the fiber tip using a CO₂ laser has allowed other groups to fabricate cavities as small as 3 μm [247, 248] and 10 μm [249], which would yield an order of magnitude increase in sensitivity compared to the fabricated devices of this work.

7.7 Conclusion

We developed a probing scheme that efficiently transduces polymer swelling into optical wavelength shifts using external FPIs cavities. An optical model linking polymer swelling, microchannel length, and optical cavity length was established for both internal and external configurations. The model predicts higher and tunable sensitivity for external FPIs through decoupling of the polymer interaction length from the optical cavity length. Twelve external FPIs with adjustable cavity lengths were fabricated and functionalized to validate this approach. Polymer swelling was emulated via temperature modulation, and experimen-

tal results confirmed that shorter optical cavities yield increased sensitivity, achieving up to a twofold improvement over internal FPIs. This configuration enables extraction of the combined parameter $R\alpha$, whereas independent determination of these quantities requires additional methods.

Placing the resonator outside the polymer channel further extends the design’s versatility, as it allows the measurement of polymers opaque to infrared light. This flexibility opens the door to broader material choices and new applications, including gas sensing and environmental monitoring. Looking ahead, integrating the external cavity directly on chip with a polymer channel in silicon (110) would mitigate Q-factor loss from fiber misalignment, simplify alignment, and improve overall detection performance.

Disclosures

The authors declare that there are no financial interests, commercial affiliations, or other potential conflicts of interest that could have influenced the objectivity of this research or the writing of this paper.

Code and Data Availability

All data in support of the findings of this paper are available within the article.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Microfabrication Laboratory at Polytechnique Montreal as well as the Laboratory of Micro and Nanofabrication at INRS for the assistance with the microfabrication process. This work was supported in part by the Canadian Microelectronics Corporation (CMC), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) [ALLRP 577113–2022, RGPIN-2020-06692]. The authors acknowledge the use of AI tools for linguistic refinement, however, the final content was reviewed and edited by the authors, who take full responsibility for the integrity of the work.

CHAPITRE 8 ARTICLE 3 - MECHANICAL MODELING AND OPTIMIZED DESIGN OF IN-PLANE FABRY-PEROT CAVITIES FOR POLYMER SWELLING SENSING

Ce chapitre est une reproduction d'un article publié dans le *IEEE Journal of Microelectromechanical Systems*¹ relatant du développement de deux modèles mécaniques pour décrire l'effet de la géométrie et des propriétés mécaniques du silicium et du polymère sur la sensibilité mécanique. Ce travail permet d'approfondir et de formaliser le coefficient R introduit au Chapitre 7. L'analyse des cas limites de la sensibilité mécanique apporte des éléments de réponse à plusieurs questions demeurées ouvertes dans les travaux antérieurs à cette thèse. De plus, ce cadre théorique conduit au développement de micro-canaux polymères partitionnés, permettant à la fois d'augmenter la sensibilité mécanique des capteurs et de valider les modèles analytiques et les simulations réalisées. Ce travail se base sur la conception et la fabrication d'un interféromètre gravé dans le silicium présentée au Chapitre 5 ainsi que sur le modèle de cavités externes présenté au Chapitre 7.

La section 8.8 présente un complément théorique au design du canal polymère partitionné, en développant les équations associées à une fabrication impliquant deux polymères. Cette section développe l'idée de la conception d'un dispositif intrinsèquement insensible aux variations de température.

8.1 Authors and affiliations

Régis Guertin, Marek Pinard, Marc-Antoine Bianki, and Yves-Alain Peter

Department of Engineering Physics, Polytechnique Montréal, Montréal, Canada

Date de soumission : 22 décembre 2025

8.2 Abstract

We report on the mechanical modeling and optimization of a polymer-functionalized in-plane Fabry-Perot interferometer (FPI) with a deformable silicon mirror for swelling-based sensing. An analytical model links polymer properties and cavity geometry to device mechanical sensitivity, identifying the mirror flexibility as the dominant factor. To further increase

1. R. Guertin, M. Pinard, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, "Mechanical Modeling and Optimized Design of In-Plane Fabry-Perot Cavities for Polymer Swelling Sensing," in *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2026.

mechanical sensitivity, we introduce a new design consisting of a partitioned polymer microchannel. Simulations and fabricated devices confirm the models, showing up a twofold sensitivity gain. These results provide general design rules and experimental validation for mechanically enhanced polymer-based FPIs, advancing their use in integrated environmental and gas sensors.

8.3 Introduction

Metal-oxide semiconductor sensors have long dominated gas-sensing technologies due to their robustness, simplicity, and strong response to a wide range of analytes [250]. However, their operation typically requires elevated temperatures and suffers from poor selectivity among chemically similar volatile organic compounds (VOCs), which limits their use in trace-level detection and low-power applications. Polymer-based sensors have emerged as an attractive alternative, offering room-temperature operation, mechanical flexibility, and tunable chemical affinity through material design [31, 80, 208, 235]. In these systems, sensing relies on polymer swelling, an expansion of the material upon absorption of analyte molecules, which induces measurable optical or mechanical changes [85]. Understanding and modeling the coupling between swelling and transduction remain key challenges for improving the sensitivity and selectivity of polymer-based gas sensors.

Several competitive transduction strategies have been explored to harness polymer swelling for gas sensing, including electrical, mechanical, and optical methods [31, 97, 208, 251]. Optical methods are especially promising, as they are highly sensitive to minute mechanical change. Among recent advances, polymer-sensitive layers integrated into optical resonators, such as freestanding microdisks, have demonstrated high sensitivity, largely due to their mechanical freedom of movement [118, 122]. Despite this strong performance, these devices remain limited in terms of integration and multiplexing across multiple sensing materials. In-plane FPIs etched in silicon can address these challenges by offering encapsulation, array integration, and selective polymer functionalization in individual cavities [18, 128, 208]. This modularity enables scalable detection schemes that combine sensitivity with the possibility of enhanced selectivity across multiple VOC species [17, 251].

Strategies to improve the sensitivity of polymer-swelling FPIs generally follow three paths: tailoring the polymer chemistry, refining the optical detection method, and strengthening performance through mechanical design. The latter approach is the least fully explored. Optical refinements have already delivered order-of-magnitude improvements by decoupling the optical cavity from the polymer microchannel [252]. However, to match the experimental results, their model introduces an empirical mechanical factor R . Mechanical model framed

around parameters such as the Poisson's ratio have been developed [18]. However, the current explanation of the transduction mechanism is incomplete, as it does not incorporate other contributing factors such as the mirror stiffness. Thus, a more complete mechanical framework is needed to link material properties and device geometry to the sensitivity.

In this work, we address the mechanical behaviour of in-plane FPIs functionalized with polymers. The work is divided into two parts. First, we develop two analytical models for the mechanical displacement of a silicon microchannel wall containing a swelling polymer, comparing bonded and sliding polymer-silicon interfaces. Both models link key material and geometrical parameters that include Poisson's ratio, Young's modulus, and cavity length to the sensitivity of the device. We validate the models using finite element simulations and use them to establish design principles. In the second part, we propose a strategy, resulting from the design principles, to enhance sensitivity by partitioning the microchannel into smaller section. This strategy is supported by an analytical model and simulations. Finally, we validate it experimentally by inducing polymer swelling through temperature variation and comparing the results with both models and simulations.

8.4 Modeling And Simulation

8.4.1 Introduction

Each FPI is formed by two vertically etched silicon walls defining a microchannel. The exterior surface of one wall is coated with a reflective layer to create the first mirror of the resonator. The second mirror is provided by a cleaved optical fiber, coated with the same reflective material and aligned opposite the silicon mirror. The cavity is functionalized by injecting a polymer into the microchannel [252]. When exposed to external stimuli ($\Delta\Upsilon$) such as temperature, gas absorption, or humidity, the polymer swells and exerts pressure on the cavity walls. The resulting deformation increases the polymer microchannel length by Δz and decreases the optical cavity length d by the same amount ($\Delta d = -\Delta z$), as shown in Fig. 8.1. The reduced optical cavity length results in a shift of the resonant wavelength ($\Delta\lambda$), which provides a direct optical measurement of the external stimulus [252]. The optical sensitivity (S) of the device is the ratio of wavelength shift to the applied stimulus:

$$\frac{S}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda\Delta\Upsilon} = \frac{1}{d} \frac{\Delta d}{\Delta\Upsilon}. \quad (8.1)$$

The unrestricted, normalized linear swelling of the polymer along the optical axis ($\vec{z}$), of

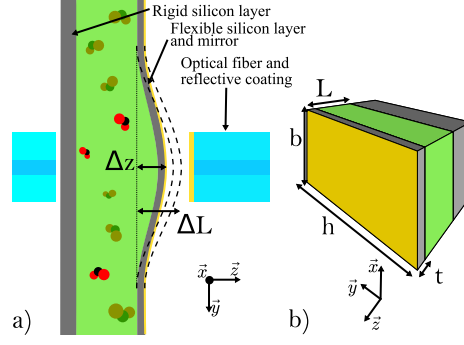


Figure 8.1 a) Swelling model of a polymer in a microchannel. The dotted line represents the cavity at rest, and the dashed line represents swelling without constraints (ΔL). The mirror displacement is defined by Δz b) Geometric parameters used in this work. L is the polymer microchannel length, h and b are respectively the width and the height of the device.

initial length L , is given by

$$\Delta L = \gamma L \Delta \Upsilon, \quad (8.2)$$

where γ is the polymer's swelling coefficient. For small perturbations, this coefficient is assumed linear. In the case of temperature variations, it corresponds to the coefficient of thermal expansion (CTE). For gas absorption and humidity, it represents the polymer-gas interaction coefficient, which can be modeled using the Hildebrand formulation [236].

Because the polymer is confined within the microchannel, the mirror displacement Δz differs from the polymer expansion ΔL . The two are related by a dimensionless mechanical factor R , introduced in [252], with the following form

$$R = \frac{\Delta z}{\Delta L}. \quad (8.3)$$

The optical sensitivity of the device becomes

$$\frac{S}{\lambda} = -R\gamma \frac{L}{d}, \quad (8.4)$$

where the negative sign indicates that the optical cavity shortens as the polymer expands. The following section details the derivation of the relationship between Δz and ΔL , from which the mechanical factor R naturally emerges as a function of the system's geometry and material constraints.

8.4.2 Mechanical Models of a Single Microchannel

Two mechanical models are analyzed with the difference of the interface condition between the silicon and the polymer, which can be either sliding or bonded. For both models, the system can be described by a polymer sandwiched between two silicon plates. One is thick enough to be considered fix and the second is thin and flexible. We make the assumption that both silicon plates are incompressible and rigid, thus volume-invariant. Finally, the polymer is considered compressible with a Young's modulus E and a Poisson's ratio ν which we limit ourselves to its linear regime ($-1 \leq \nu < 0.5$).

Sliding interface

For a sliding polymer-silicon interface, a general stress-strain model applies. The polymer expands freely out of plane ($\vec{x}$ direction) and is constrained in $\vec{y}$. Expansion along $\vec{z}$ displaces the flexible silicon wall. These conditions yield

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \frac{\Delta L_y}{L_y} \\ \frac{\Delta L_z - \Delta z}{L_z} \end{bmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 - \nu & \nu & \nu \\ \nu & 1 - \nu & \nu \\ \nu & \nu & 1 - \nu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \sigma_{22} \\ \sigma_m \end{bmatrix} \quad (8.5)$$

where σ_{22} is the stress along $\vec{y}$, and σ_m the stress along $\vec{z}$. The interface is modeled as a spring of stiffness k_m ,

$$\sigma_m = -\frac{k_m \Delta z}{A} \quad (8.6)$$

where $A = bh$ is the interface area. A general description of k_m is given in section 8.4.2. Solving Eq. (8.5) gives the displacement (Δz^s) of the flexible silicon wall,

$$\Delta z^s = \frac{\gamma_{app}^s}{1 + \Omega^s} L \Delta \Upsilon \quad (8.7)$$

with

$$\begin{aligned} \Omega^s &= \frac{k_m L}{E_{app}^s A}, \\ \gamma_{app}^s &= (1 + \nu) \gamma, \\ E_{app}^s &= \frac{E}{1 - \nu^2}. \end{aligned}$$

Here, γ_{app} and E_{app} are apparent swelling coefficient and Young's modulus.

Bonded interface

For a bonded polymer-silicon interface, we adapt the mean-pressure method developed by Lau et al. and Chalhoub et al. [241,253], accounting for external loading at the flexible wall. Bonding restricts lateral motion, producing hydrostatic pressure and out-of-plane bulging with a parabolic displacement field. The mean stress $\bar{\sigma}_{zz}$ on the flexible plate is

$$\bar{\sigma}_{zz} = -\lambda_L \frac{\bar{p}(x)}{\kappa} + 2\mu_L \epsilon_a - 2\mu_L \gamma \Delta \Upsilon \quad (8.8)$$

where λ_L and μ_L are Lamé constants, κ is the bulk modulus and $\bar{p}(x)$ the mean pressure field. The axial strain along z is $\epsilon_a = \Delta z/L$. For an infinite strip ($h \rightarrow \infty$, $b \gg L$), $\bar{p}(x)$ must satisfy the differential equation

$$\frac{d^2 \bar{p}(x)}{dx^2} - a^2 \bar{p}(x) = a^2 \kappa (\epsilon_a - 3\gamma \Delta \Upsilon) \quad (8.9)$$

where

$$a^2 = \frac{12}{L^2} \left(\frac{\mu_L}{\lambda_L + 2\mu_L} \right). \quad (8.10)$$

Although the model geometry differs from that of Lau et al., the fixed polymer at the bottom of the microchannel defines a symmetry plane along $\vec{y}\vec{z}$, as depicted in Fig. 8.2. Consequently, only a half-domain is modeled, as this boundary condition renders the full geometry equivalent. The solution becomes

$$\bar{p}(x) = \frac{\cosh ax}{\cosh ab} \frac{\kappa}{\lambda_L + 2\mu_L} (\lambda_L \epsilon_a - (3\lambda_L + 2\mu_L) \gamma \Delta \Upsilon) + \kappa (3\gamma \Delta \Upsilon - \epsilon_a). \quad (8.11)$$

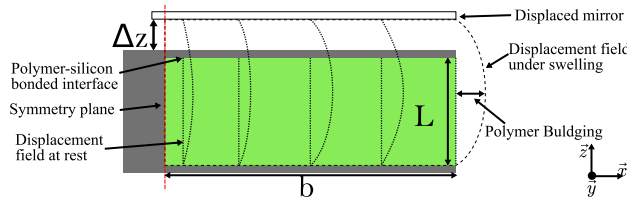


Figure 8.2 Schematic of polymer microchannel swelling with bonded model. Silicon bulk (left) and channel opening (right) are depicted. Dotted and parabolic lines represent polymer displacement at rest and under swelling, respectively. The red line indicates the symmetry plane. Adapted from Lau et al. [241].

Unlike the prior works, we include external loading by using Eq. (8.6) to capture the wall's stiffness. The resulting external loading is equal to the total mean stress

$$\sigma_m = \frac{1}{2b} \int_{-b}^b \bar{\sigma}_{zz} dx, \quad (8.12)$$

and the displacement (Δz^b) of the flexible mirror becomes

$$\Delta z^b = \frac{\gamma_{app}^b}{1 + \Omega^b} L \Delta \Upsilon \quad (8.13)$$

with

$$\begin{aligned} \gamma_{app}^b &= \frac{3\lambda_L + 2\mu_L}{\lambda_L + 2\mu_L} \chi, \\ \chi &= \left(\frac{1 - \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_L + 2\mu_L} \right) \frac{\tanh(ab)}{ab}}{1 - \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_L + 2\mu_L} \right)^2 \frac{\tanh(ab)}{ab}} \right), \\ \Omega^b &= \frac{k_m L}{E_{app}^b A}, \\ E_{app}^b &= (\lambda_L + 2\mu_L) \left(1 - \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_L + 2\mu_L} \right)^2 \frac{\tanh(ab)}{ab} \right). \end{aligned}$$

Analysis of Limiting Cases

To clarify the behaviour and physical validity of the model, we analyze the normalized mechanical sensitivity and examine its limiting cases. The normalized mechanical sensitivity, S_m , is defined as the ratio of the wall displacement to the stimulus variation:

$$S_m = \frac{\Delta z}{\gamma \Delta \Upsilon} = R^{s,b} L. \quad (8.14)$$

Analyzing Eq. (8.7) and Eq. (8.13) with Eq. (8.14), the displacement amplitudes are linked to the mechanical factor R through

$$R^{s,b} = \frac{1}{\gamma} \frac{\gamma_{app}^{s,b}}{1 + \Omega^{s,b}}. \quad (8.15)$$

These expressions for R are similar and uses the apparent parameters γ_{app} and E_{app} from the sliding and bonded model. We now examine the behaviour of the mechanical sensitivity and its constituent in several limiting cases.

In the case of an infinitely thin film ($b/L \rightarrow \infty$), the apparent coefficients of the bonded

model reduces to

$$\gamma_{app} = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \gamma, \quad E_{app} = \lambda_L + 2\mu_L.$$

which matches the model of St-Gelais et al. [18], where the polymer displacement is assumed to occur entirely along the optical axis. In the opposite limit, for an infinitely thin device or long polymer microchannel ($b/L \rightarrow 0$), the bonded model reduces to

$$\gamma_{app} = (1 + \nu)\gamma, \quad E_{app} = \frac{E}{1 - \nu^2},$$

identical to the sliding case. These two limits illustrate how the assumed displacement field transitions from parabolic to linear. The difference in γ_{app} reflects the mechanical constraint, where St-Gelais et al. neglect lateral bulging, while the sliding case allows it without constrain.

When the mirror is rigid ($k \rightarrow \infty$), both models predict zero displacement, consistent with previous experiments on gas-induced swelling devices [18].

Finally, it is not interesting to explore auxetic materials with negative Poisson's ratio [254]. When $\nu \rightarrow -1$, it is found that the displacement Δz tend to zero for both sliding and bonded model. Swelling along the optical axis induces compression that drives the apparent Young's modulus toward infinity, while simultaneous contraction along the transverse axes results in a net zero displacement.

From Eq. (8.7) and Eq. (8.13), it is interesting to look at the asymptotic limit of the mechanical sensitivity by increasing the length of the microchannel ($L \rightarrow \infty$). The sliding interface provides the asymptotic limit of

$$S_m^s = \frac{1}{\gamma} \frac{\gamma_{app}^s E_{app}^s A}{k_m}, \quad (8.16)$$

while the bonded model provide an asymptotic limit of

$$S_m^b = \frac{1}{\gamma} \frac{\gamma_{app}^b E_{app}^b A}{k_m} \quad (8.17)$$

with

$$\gamma_{app}^b = \frac{3\lambda_L + 2\mu_L}{\lambda_L + 2\mu_L} \left(\frac{1 - \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_L + 2\mu_L}\right)}{1 - \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_L + 2\mu_L}\right)^2} \right) \gamma,$$

$$E_{app}^b = (\lambda_L + 2\mu_L) \left(1 - \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_L + 2\mu_L} \right)^2 \right).$$

Although Eq. (8.2) suggests that larger microchannels enhance swelling, the linear growth of Ω with L offsets the gain making the sensitivity plateau for both sliding and bonded models.

Maximum displacement occurs for stiff rubbers with high Young's modulus and Poisson's ratio near 0.5 in the limit of an infinitely short polymer's microchannel. As ν approaches 0.5, the apparent Young's modulus rises and Ω vanishes, yielding a mechanical factor R of 1.5 for the sliding model and 3 for the bonded the model. This contrasts with freestanding micro-disks, which have a mechanical factor of 1 [118].

Mirror stiffness

To evaluate the mirror's mechanical response, its stiffness must first be established. The mirror stiffness is modeled using Timoshenko's formulation for a rectangular plate which has three edges that are built in and the forth edge free [243], as shown in Fig. 8.3. The stiffness at the midpoint of the free edge of a silicon wall with these conditions is

$$k_m = \left(\frac{t}{h} \right)^3 \frac{b}{\alpha_1} \frac{E_{Si}}{12(1 - \nu_{Si}^2)}, \quad (8.18)$$

where t is the thickness, E_{Si} and ν_{Si} are the Young's modulus and the Poisson's ratio of silicon, and α_1 is a dimensionless parameter fitted with simulation. Since α_1 is not tabulated for the ratio $\frac{b}{h}$ and material considered here, we extract it from COMSOL finite element simulations using the stationary solid mechanics module. A constant pressure is applied on a rectangular plate for various ratios $\frac{b}{h}$ and thickness. The deflection is measured at the midpoint of the free edge from which the stiffness is extracted using Eq. (8.6). The resulting parameter α_1 is calculated from Eq. (8.18) and is shown in Fig. 8.3. It shows α_1 increasing exponentially for b/h under 0.25 and increases linearly otherwise. From Fig. 8.3 and Eq. (8.18), a lower b/h ratio makes α_1 smaller thus increases stiffness, while increasing b/h from 0.2. to 0.4 reduces stiffness only slightly compared with the effect of thickness. In this work, a ratio $\frac{b}{h}$ of 0.2 is considered which corresponds to α_1 equal to 1.82×10^{-4} . This yields a mirror stiffness k_m of 220 N m^{-1} and $6.1 \times 10^3 \text{ N m}^{-1}$ for silicon wall thickness of $1.5 \mu\text{m}$ and $4.5 \mu\text{m}$ respectively.

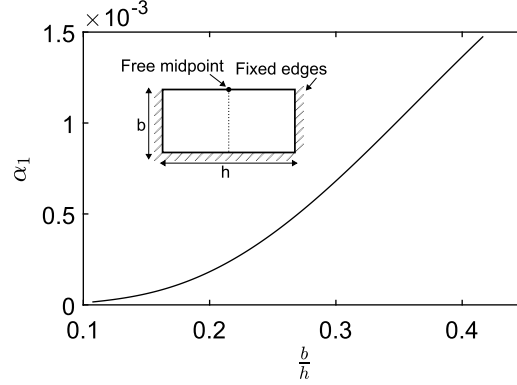


Figure 8.3 Values of α_1 for different ratios of b/h obtained with COMSOL Multiphysics simulation using the stationary solid mechanics module with $E_{Si}=165$ GPa and $\nu_{Si}=0.278$. Indication of the location of the free midpoint, with regards to the fixed edges, and dimensions b and h .

Simulation

Finite element simulations in COMSOL Multiphysics using stationary solid mechanics were performed to validate the corresponding analytical models. The analysis focuses on the bonded case, as practical polymer-silicon interfaces typically feature this interface condition [255]. Polymer swelling was simulated for polymer microchannel length ranging from $1\text{ }\mu\text{m}$ to $400\text{ }\mu\text{m}$. The polymer was anchored to the substrate and bonded to the silicon walls. A small induced deformation of $\gamma\Delta\Upsilon=0.001\%$ ensured linearity. We varied the polymer's Young's modulus, Poisson's ratio, and silicon wall's thickness. Simulated normalized mechanical sensitivity are plotted in Fig. 8.4 and compared against the bonded analytical model of Eq. (8.13). For short microchannels ($L<100\text{ }\mu\text{m}$), the bonded analytical model matches simulation. For soft ($E=1$ MPa) polymer (Fig. 8.4a,b), agreement holds even for long channels ($L>200\text{ }\mu\text{m}$). For stiff ($E=1$ GPa) polymers (Fig. 8.4c,d), the bonded analytical model diverges for long channels. The discrepancy arises from analytical assumptions of an infinite microchannel width (h) and a device height much larger than the polymer microchannel length. In the simulations, these conditions are not satisfied, as the microchannel length exceeds the device height. It remains unclear why polymers with low Young's modulus do not exhibit a similar deviation. More accurate finite-strip models exist [256,257] and could resolve the difference, but they add complexity and limit the development of simple design guidelines.

In all simulations, long channels ($L>200\text{ }\mu\text{m}$) cause polymer bulging out of the microchannel's open top instead of in the direction of the optical axis, which tapers the mechanical sensitivity. For soft polymers, this behaviour is well captured by the asymptotic limit of Eq. (8.17).

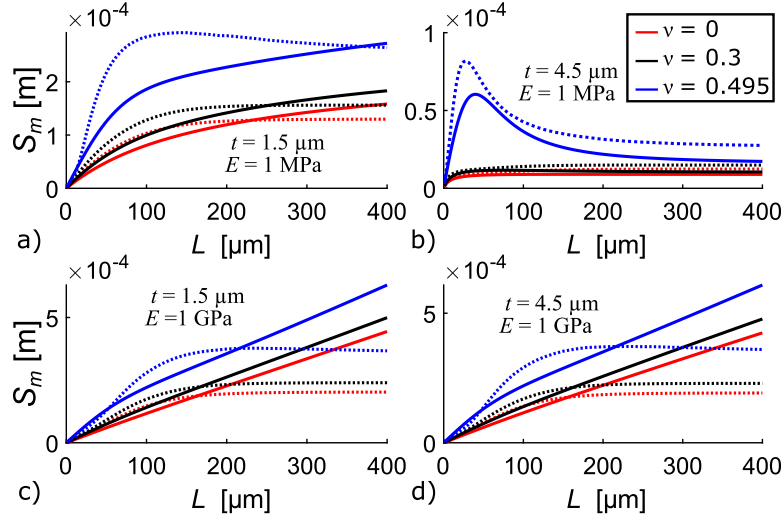


Figure 8.4 Mechanical sensitivity for simulation (dashed lines) and bonded analytical model (solid lines) for various silicon wall thickness and polymer's Young's modulus.

For stiff polymers, differences between silicon walls of different thickness ($t = 1.5 \mu\text{m}$ and $t = 4.5 \mu\text{m}$) are small because the coefficient $\Omega \ll 1$, and thus the apparent swelling γ_{app} dominates. This makes the tapering effect only present for very long microchannels. Comparing stiff and soft polymers shows that having a higher Young's modulus tend to increase the sensitivity. The sensitivity also increases with the Poisson's ratio. From $\nu = 0$ to $\nu = 0.49$, the sensitivity ratio is about three, and for incompressible polymers with stiff mirrors it rises to eight. These trends appear in simulations as well as in the analytical model.

Summary

From the analysis of Eq. (8.7) and Eq. (8.13), a fully bonded polymer-silicon interface can increase sensitivity by up to a factor of two compared to a sliding interface. The sensitivity is primarily limited by the Ω factor, which is governed by the silicon's wall stiffness increasing with the cube of the thickness. Materials with high Poisson's ratio and Young's modulus maximize displacement. Finally, the sensitivity tend to plateau as the length of the microchannel increases.

8.4.3 Mechanical model of a Partitioned Microchannel

Both analytical and numerical models demonstrate that the displacement reaches an asymptotic limit with increasing microchannel length. To counter this effect, we propose a design where long microchannels are segmented in partitions by flexible silicon walls as illustrated

in Fig. 8.5. This concept is inspired from thermally actuated micro-tweezers [258].

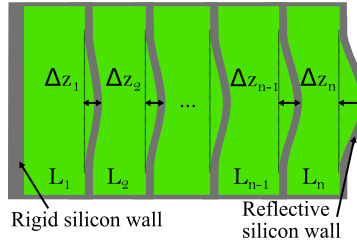


Figure 8.5 Proposed polymer-silicon stack consisting of a partition microchannel with a rigid silicon wall on the left and a reflective coated silicon wall on the right.

Analytical model

The total displacement Δz_N results from N swelling sections distributed over a total microchannel length L_T , excluding the silicon wall thickness. The silicon walls thicknesses are considered uniform with stiffness k_m . The total displacement is obtained from minimizing the total system energy composed of the sum of the potential elastic energies of the polymer sections and the silicon walls. Using effective E_{app} and γ_{app} from the bonded model, the polymer's potential elastic energy in each partition is

$$U_{p_i} = \frac{E_{app}A}{2L_i} (\Delta z_i - \Delta z_{i-1} - L\gamma_{app}\Delta Y)^2 \quad (8.19)$$

with Δz_i as the displacement of the silicon wall i and L_i as the length of the polymer partitions which are uniform in length ($L_i = L_T/N$). Since the first silicon wall is rigid, Δz_0 is null. The potential elastic energy stored in each silicon wall i is

$$U_{m_i} = \frac{k_m \Delta z_i^2}{2}. \quad (8.20)$$

The equilibrium positions are found by minimizing the total energy. To do this, we find the point where the gradient is null. This leads to the following system

$$\frac{\partial}{\partial \Delta z_j} \sum_{i=1}^{i=N} (U_{p_i} + U_{m_i}) = 0, \quad (8.21)$$

which can be rewritten as

$$\begin{bmatrix} 2 + \Omega & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 + \Omega & -1 & 0 \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ 0 & -1 & 2 + \Omega & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 + \Omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_2 \\ \vdots \\ \Delta z_{N-1} \\ \Delta z_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ L\gamma \end{bmatrix} \Delta \Upsilon. \quad (8.22)$$

Solving Eq. (8.22) gives the end displacement Δz_N . To ensure a minimization of the energy, we calculate the second derivative Hessian matrix and ensure the matrix is positive definite. The demonstration is found in the appendix (section 8.7).

Simulation model

To validate the analytical model, we performed finite-element simulations. The simulation procedure follows that of Section 8.4.2, with the microchannel divided into 1 to 20 segments. Simulations used $E = 1$ MPa and $\nu = 0.495$, typical of PDMS [242] and the results are presented in Fig. 8.6. The analytical model fits the simulations, confirming its accuracy. For soft polymers such as PDMS, the partitioning increases sensitivity with optimized microchannel length. Increasing the number of silicon walls into the microchannel shifts maximum sensitivity towards longer devices. For any number of partitions, increasing the length of a partition increases the sensitivity until a maximum is reached. Then, making the partition longer than necessary tend to decrease the sensitivity. Fig. 8.7 shows the maximum sensitivity in function of the number of partition for various silicon wall thickness. For soft polymers, using partition increases the sensitivity for silicon wall thickness of $1.5 \mu\text{m}$ and $4.5 \mu\text{m}$ by a factor of 2 and 1.3 respectively. For silicon wall thickness of $1.5 \mu\text{m}$, the sensitivity tapers close to 40 partitions. Beyond this point, gains are marginal. However, for a silicon wall thickness of $4.5 \mu\text{m}$, a plateau is reached earlier at 10 partitions. For stiffer polymer, such as SU-8 ($E = 1$ GPa, $\nu = 0.22$), analytical and simulation gains are limited to about 20 %, thus less significant.

Summary

The analytical model reproduces the general simulation trends for both thin and thick silicon walls. Partitioning microchannel into shorter sections improves the displacement and sensitivity. This approach offers a practical means to enhance performance, particularly with soft polymers.

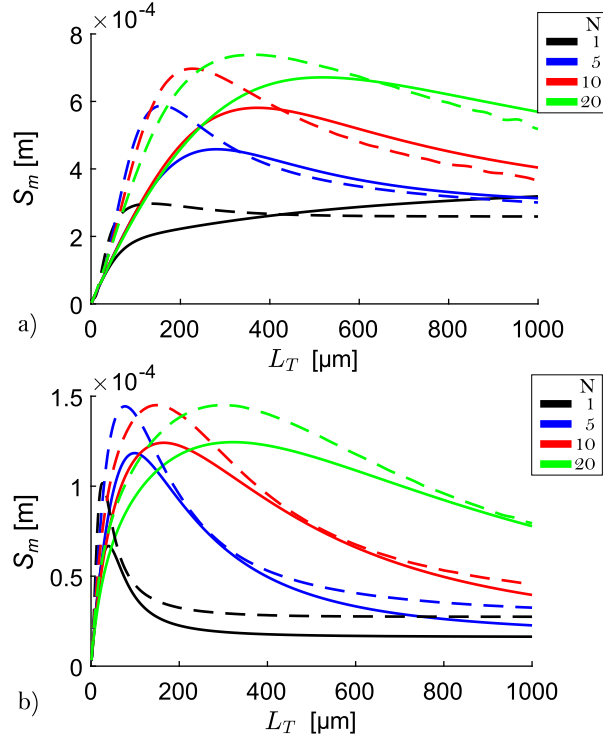


Figure 8.6 Simulation (dashed) and analytical (solid) mechanical sensitivity for stacks with $E = 1$ MPa, $\nu = 0.495$. a) Mirror thickness of $1.5 \mu\text{m}$. b) Mirror thickness of $4.5 \mu\text{m}$.

8.5 Experimental Results And Discussion

This section details the device fabrication and optical characterization procedures, followed by a comparison of the measured mechanical sensitivity against analytical and simulation models to validate the design. Devices were fabricated following the process described in [252], incorporating silicon partitions within polymer microchannel. Optical characterization was performed using an external cavity FPI with metallic coatings to increase reflectivity. The metallization process consists of an electron beam evaporation of gold and chromium, performed at an angle of 87° . This ensures that the partitions are shadowed by the first silicon wall and only the lead wall is coated to prevent the formation of parasitic optical cavities. Devices with total length of $300 \mu\text{m}$ and containing varying numbers of silicon partitions were functionalized with PDMS polymerized in-situ. Sylgard 184 PDMS was mixed in a 10:1 ratio and allowed to cure at room temperature for 24 hours. Silicon mirrors and silicon partitions all had a thickness of $4.5 \mu\text{m}$ except for the device with 10 partitions which had a lower silicon wall thickness of $3.7 \mu\text{m}$ due to fabrication variation. An external stimulus was applied to the sensor by varying the temperature ($\Delta Y \equiv \Delta T$), which was varied from 15°C to 35°C using a Thorlabs MTD1020 Peltier controller. Optical resonance peaks were monitored using

a tunable laser source (Keysight N7776C) and photodiodes (Keysight N7745C) synchronized together, from which the optical sensitivity is obtained.

The optical sensitivity was obtained from these measurements, and the mechanical sensitivity S_m was calculated using the bonded model in Eq. (8.4). Measured S_m as a function of the number of partitions are shown in Fig. 8.9. These experimental results are then compared to the simulation and the analytical bonded model for a partitioned microchannel, using the PDMS CTE of $2.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ from the literature [242]. Analytical values of S_m are calculated and also shown in Fig. 8.9. For devices with one partition ($N = 1$), S_m is obtained using Eq. (8.14). However, for $N > 1$, S_m is calculated numerically using system of Eq. (8.22).

Experimental data shows that increasing the number of partitions increases the mechanical factor thus increasing the sensitivity. The results correlates the simulation and the analytical model. However, for ten partitions, the experimental data is twice the predicted mechanical sensitivity. The thinner silicon walls and mirrors can not fully explain this higher mechanical sensitivity. For all the tested devices, deviation from the simulation and the analytical model can arise from variation in the CTE, which depends on the polymerization conditions [242]. Moreover, measured values of silicon wall thickness have an accuracy of $\pm 0.5 \mu\text{m}$ due to the fabrication and the measurement technique which uses an optical microscope. According to Eq. (8.18), the stiffness of the silicon layers is dependent on the cube of the thickness, making this parameter highly influential. For comparison, in a design with ten partitions, a $3 \mu\text{m}$ variation in silicon wall thickness leads to an approximately sixfold change in sensitivity according to the analytical model.

Previous study with in-plane FPIs have reported optical sensitivity and limits of detection (LOD) to methane in the order of $-2 \times 10^{-3} \text{ pm/ppm}$ and $1.54 \times 10^3 \text{ ppm}$ respectively using a microchannel of $60 \mu\text{m}$ in length with no partitions and PDMS as the sensing polymer [208].

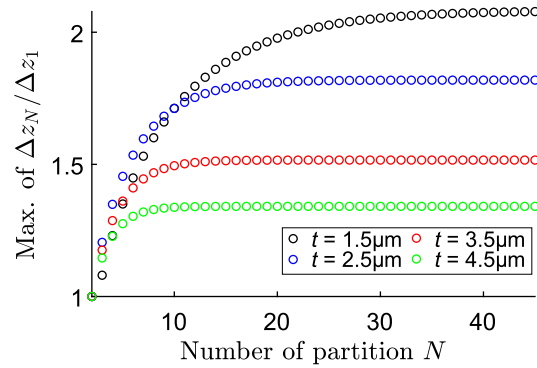


Figure 8.7 Maximal analytical sensitivity in function of the number of partition for various silicon wall thickness. The values are normalized to $N = 1$

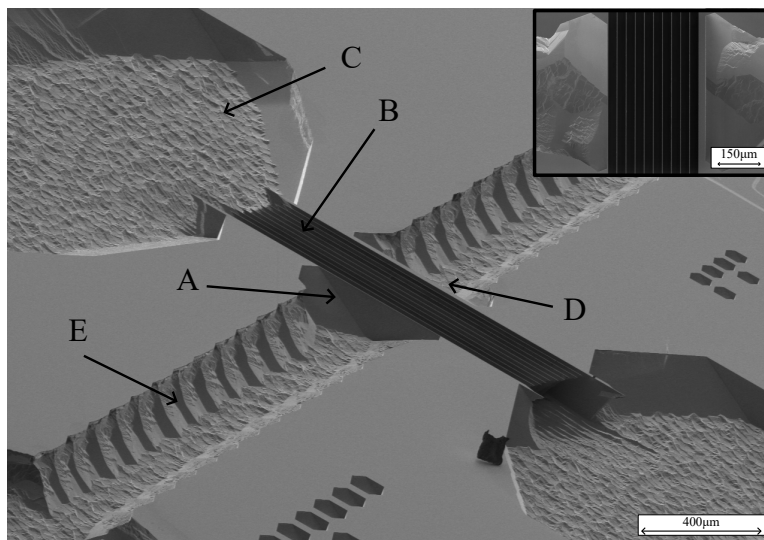


Figure 8.8 Fabricated polymer-silicon stack devices with a zoomed in image of the polymer channel viewed from above. A) Flexible Mirror B) Partitions and polymer microchannel C) Polymer reservoir D) Rigid silicon wall E) Fiber groove.

Based on this reference work, introducing 20 partitions could theoretically enhance the overall mechanical sensitivity by a factor of three. Work is still required at the polymer level to increase its swelling coefficient γ by modifying the chemistry for the detection of volatiles such as methane.

8.6 Conclusion

We have developed and validated both an analytical and a simulation frameworks describing the mechanical sensitivity of a polymer-based FPIs to swelling. Bonded and sliding silicon-polymer interface models were derived and compared, with simulations confirming the accuracy of the analytical bonded model. In particular, good agreement is obtained for soft polymers with microchannel lengths up to 400 μm , and for stiff polymers for lengths below 100 μm . Using this bonded model, general design rules were derived as a function of the key geometrical and mechanical parameters defined earlier, namely mirror stiffness, polymer elastic properties, and cavity geometry. Mirror stiffness, scaling with the cube of thickness, should be minimized. For a constant swelling coefficient, polymers with high Young's modulus and Poisson's ratio offer superior performance. The polymer microchannel length can then be optimized within this framework, with its optimum set by the same parameter set.

To further increase performance, we proposed a partitioned polymer microchannel design in which silicon walls are embedded within the polymer microchannel. This approach in-

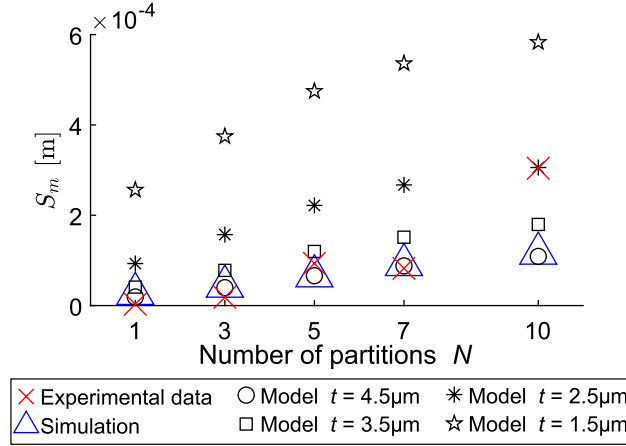


Figure 8.9 Device mechanical sensitivity in function of the number of partitions. Experimental data is compared to both the analytical bonded model and the simulations. The parameters used for simulation and modeling are $E = 1 \text{ MPa}$ and $\nu = 0.495$ for the polymer and $L_T = 300 \mu\text{m}$. For the fabricated device, the thicknesses of the silicon walls are $4.5 \mu\text{m}$ except for $N = 10$, where the thickness is $3.5 \mu\text{m}$.

creases overall sensitivity and is especially effective for soft polymers. Fabricated devices with PDMS validated both the model and simulations, except the one with ten partitions which is attributed to fabrication variations.

Overall, this study provides a comprehensive methodology for enhancing the sensitivity of polymer-functionalized FPIs through mechanical design. When combined with optical optimization strategies, the proposed approaches enable an overall sensitivity increase approaching an order of magnitude. This work serves as a foundational step toward the fabrication of an artificial nose using an array of FPIs, where increased device sensitivity alleviates the engineering constraints on polymer selection. By providing chemists with greater flexibility in identifying and developing candidate polymers for specific analytes, this combined enhancement opens the way to state-of-the-art applications in integrated optical gas sensing.

8.7 Appendix

The total potential elastic energy U_T is define as

$$U_T(\Delta z_1, \Delta z_2, \dots, \Delta z_N) = \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{EA}{2L_i} (\Delta z_i - \Delta z_{i-1} - L\gamma\Delta\Upsilon)^2 + \frac{k_m \Delta z_i^2}{2} \right). \quad (8.23)$$

The displacement vector $\vec{\Delta z}$ is obtained by minimizing the total energy $U_T(\vec{\Delta z})$. The following gradient is calculated

$$\frac{\partial}{\partial \Delta z_j}(U_T) = 0, \quad (8.24)$$

and solved to obtain $\vec{\Delta z}$. To confirm that this solution is a local minimum, we examine the Hessian matrix $\mathbb{H}(U_T)$ of second derivatives. The solution is a minimum when $\mathbb{H}$ is positive definite, that is, when all its eigenvalues are positive. The matrix $\mathbb{H}$ is defined as

$$\mathbb{H}_{ij}(f) = \frac{\partial^2 f}{\partial \Delta z_i \partial \Delta z_j}. \quad (8.25)$$

Calculating for U_T , the matrix becomes

$$\mathbb{H}(U_T) = \frac{EA}{L} \begin{bmatrix} 2 + \Omega & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 + \Omega & -1 & 0 \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ 0 & -1 & 2 + \Omega & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 + \Omega \end{bmatrix} \quad (8.26)$$

and can be factored into a physical constant $C = EA/L$, the identity matrix $\mathbb{I}$, and a symmetric matrix $\mathbb{M}$ such as

$$\mathbb{H} = C(\mathbb{M} + \Omega \mathbb{I}), \quad (8.27)$$

where

$$\mathbb{M} = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (8.28)$$

The eigenvalues of the matrix $\mathbb{H}$ are related to those of $\mathbb{M}$ by

$$\lambda_{\mathbb{H}} = C(\lambda_{\mathbb{M}} + \Omega). \quad (8.29)$$

To ensure that all $\lambda_{\mathbb{H}} > 0$, it is sufficient to show that every $\lambda_{\mathbb{M}}$ are positive. Since $\mathbb{M}$ is symmetric ($\mathbb{M} = \mathbb{M}^T$) and the quadratic form $\vec{\Delta z} \mathbb{M} \vec{\Delta z}^T$, which can be rearrange to

$$\vec{\Delta z} \mathbb{M} \vec{\Delta z}^T = \Delta z_1^2 + \sum_{i=1}^{i=N-1} (\Delta z_i - \Delta z_{i+1})^2, \quad (8.30)$$

is strictly positive for any nonzero vector ($\Delta z_i > 0$), then all eigenvalues of $\mathbb{M}$ are positive. Since C and Ω are always positives, the eigenvalues of the matrix $\mathbb{H}$ are positives as well. Therefore, the Hessian matrix $\mathbb{H}$ is positive definite, and the system corresponds to a local minimum of the total potential energy.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Microfabrication Laboratory at Polytechnique Montreal as well as the Laboratory of Micro and Nanofabrication at INRS for the assistance with the microfabrication process. This work was supported in part by the Canadian Microelectronics Corporation (CMC) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) [ALLRP 577113-2022, RGPIN-2020-06692].

8.8 Information supplémentaires : Micro-canal partitionné à plusieurs polymères

8.8.1 Introduction

La section 8.4.3 a présenté un modèle mécanique de micro-canal partitionné fonctionnalisé par un seul polymère. Ce modèle permet d'établir un lien direct entre le gonflement du polymère et le déplacement mécanique du miroir. Il met en évidence la possibilité d'augmenter significativement la sensibilité mécanique du dispositif. Toutefois, cette augmentation de sensibilité s'accompagne d'une amplification de la réponse aux variations de température, ce qui accroît le bruit thermique, comme il sera discuté à la section 9.1.

Dans cette section, nous étendons ce modèle à des structures intégrant plusieurs polymères répartis dans les différentes partitions du micro-canal. Le concept général est illustré à la Figure 8.10. Une telle architecture permet une ingénierie fine de la sensibilité mécanique globale, en combinant des matériaux aux propriétés mécaniques et chimiques distinctes. Ce cadre théorique ouvre notamment la voie à la conception de dispositifs mécaniquement sensibles aux gaz, tout en étant insensibles aux variations de température.

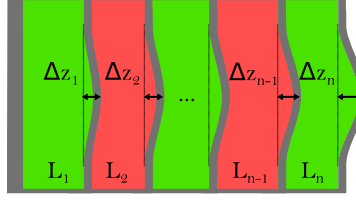


Figure 8.10 Schéma conceptuel d'un micro-canal intégrant N polymères.

8.8.2 Cadre mécanique général

Le modèle repose sur une description purement mécanique d'un empilement de N polymères. Chaque couche est modélisée comme un ressort linéaire caractérisé par son module de Young apparent E_i , sa longueur L_i et sa section transversale A . Chaque mur de silicium est modélisé par une constante de ressort équivalente k_m .

L'énergie élastique potentielle associée au polymère i s'écrit :

$$U_{p_i} = \frac{E_i A}{2L_i} (\Delta z_i - \Delta z_{i-1} - L_i \gamma_i \Delta \Upsilon)^2, \quad (8.31)$$

où γ_i représente le coefficient de gonflement apparent propre au polymère i , et $\Delta \Upsilon$ la variation du paramètre d'excitation (concentration de gaz ou température).

L'énergie mécanique associée au miroir est donnée par :

$$U_{m_i} = \frac{k_m \Delta z_i^2}{2}. \quad (8.32)$$

L'équilibre mécanique du système est obtenu en minimisant l'énergie totale :

$$0 = \frac{\partial}{\partial \Delta z_i} \sum_{i=1}^{i=N} (U_{p_i} + U_{m_i}). \quad (8.33)$$

Cette modélisation introduit plusieurs degrés de liberté, notamment la longueur de chaque partition, les modules de Young, les coefficients de Poisson et les coefficients de gonflement γ_i de chaque polymère. Ce formalisme constitue la base commune aux configurations étudiées dans les sections suivantes.

Modèle à deux polymères

Le cas d'un empilement de deux polymères constitue l'extension minimale du modèle à un système composite. L'équilibre mécanique conduit alors au système matriciel suivant :

$$\begin{bmatrix} 1 + \frac{L_1}{L_2} \frac{E_2}{E_1} + \Omega_1 & -\frac{L_1}{L_2} \frac{E_2}{E_1} \\ -1 & 1 + \Omega_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_1(\alpha_1 - \frac{E_2}{E_1} \alpha_2) \\ L_2 \alpha_2 \end{bmatrix} \Delta T, \quad (8.34)$$

avec

$$\Omega_i = \frac{k_m L_i}{E_i A}. \quad (8.35)$$

D'un point de vue mécanique, ce système montre que le déplacement du miroir résulte d'un équilibre entre les rigidités relatives des deux polymères et les longueurs respectives des partitions. Du point de vue de la conception, les rapports de longueur L_1/L_2 constituent des paramètres clés permettant d'ajuster la sensibilité mécanique du dispositif.

8.8.3 Modèle généralisé à plusieurs polymères

Le modèle peut être étendu à un empilement arbitraire de N polymères, offrant une grande flexibilité dans l'ingénierie de la réponse mécanique.

Le système d'équations s'écrit alors :

$$\begin{bmatrix} 1 + \frac{E_2 L_1}{E_1 L_2} + \Omega_1 & -\frac{E_2 L_1}{E_1 L_2} & 0 & 0 \\ -1 & 1 + \frac{E_3 L_2}{E_2 L_3} + \Omega_2 & -\frac{E_3 L_2}{E_2 L_3} & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & -1 & 1 + \frac{E_N L_{N-1}}{E_{N-1} L_N} + \Omega_{N-1} & -\frac{E_N L_{N-1}}{E_{N-1} L_N} \\ 0 & 0 & -1 & 1 + \Omega_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_2 \\ \vdots \\ \Delta z_{N-1} \\ \Delta z_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_1(\alpha_1 - \frac{E_2}{E_1} \alpha_2) \\ L_2(\alpha_2 - \frac{E_3}{E_2} \alpha_3) \\ \vdots \\ L_{N-1}(\alpha_{N-1} - \frac{E_N}{E_{N-1}} \alpha_N) \\ L_N \alpha_N \end{bmatrix} \Delta T. \quad (8.36)$$

Ce formalisme montre qu'il est possible de répartir et de pondérer les déformations mécaniques au sein de l'empilement. Il constitue une base générale pour la conception de structures aux réponses mécaniques ciblées décrites à la section suivante.

8.8.4 Géométrie insensible aux variations de la température

Les sections précédentes ont établi un cadre purement mécanique. Celui-ci peut maintenant être appliqué à un enjeu central du dispositif, soit sa forte sensibilité aux variations de température.

Une stratégie consiste à exploiter des polymères présentant des coefficients de dilatation thermique opposés afin de compenser passivement les effets thermiques. En particulier, l'utilisation de matériaux à coefficient d'expansion thermique négatif (NTE) permet d'envisager des empilements pour lesquels le déplacement net du miroir est nul pour une variation de température donnée, tout en conservant une sensibilité au gonflement induit par les gaz.

Les coefficients d'expansion négatifs peuvent résulter de transitions de phase ou d'arrangements moléculaires spécifiques [259, 260]. Takenaka *et al.* ont notamment rapporté des polymères composites présentant un NTE de $-30 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ sur une plage de température allant de 100 K à 500 K [261], tandis que Li *et al.* ont synthétisé des époxies atteignant $-43 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ sur une plage de température de 40 °C à 80 °C [262].

L'intégration de tels matériaux dans des micro-canaux à polymères multiples ouvre ainsi la voie à des dispositifs combinant une haute sensibilité mécanique et une faible sensibilité thermique. À titre d'exemple, nous considérons un dispositif théorique composé de PDMS et de l'époxie développée par Li *et al.*. Les propriétés des matériaux sont présentées au Tableau 8.1. Les valeurs du module de Young et du coefficient de Poisson de l'époxie sont considérées comme celles du SU-8, les données exactes n'étant pas disponibles. La sensibilité au gaz de cette époxie est supposée nulle à des fins de démonstration.

Tableau 8.1 Propriété des polymères du dispositif modélisé

Position	Pair	Impair
Polymère	PDMS	Époxie
E	1 MPa	1 GPa
ν	0.495	0.22
CTE / NTE	$250 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$-43 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
γ	Valeur arbitraire	0

Une modélisation basée sur les équations (8.34) et (8.36) a été utilisée pour simuler la sensibilité mécanique d'un dispositif composé d'une alternance de couches de PDMS et d'époxie à NTE. La Figure 8.11a montre les rapports de longueur entre les partitions contenant le PDMS et celles contenant l'époxie permettant d'obtenir une sensibilité mécanique nulle à la température, ce rapport étant d'environ 7 % à 9 %. La Figure 8.11b présente la sensibilité mécanique au gaz pour ces dispositifs. Dans ce cas particulier, un empilement à deux partitions

permet d'atteindre la sensibilité mécanique la plus élevée. Comparativement au dispositif illustré à la Figure 8.6, une diminution de la sensibilité mécanique d'un facteur compris entre 2 et 4 est observée. De plus, aucun plafonnement n'est observé sur une longueur totale de moins de 1000 μm . Ces résultats montrent qu'il est possible, en théorie, de concevoir des dispositifs insensibles à la température tout en conservant une sensibilité significative aux gaz cibles.

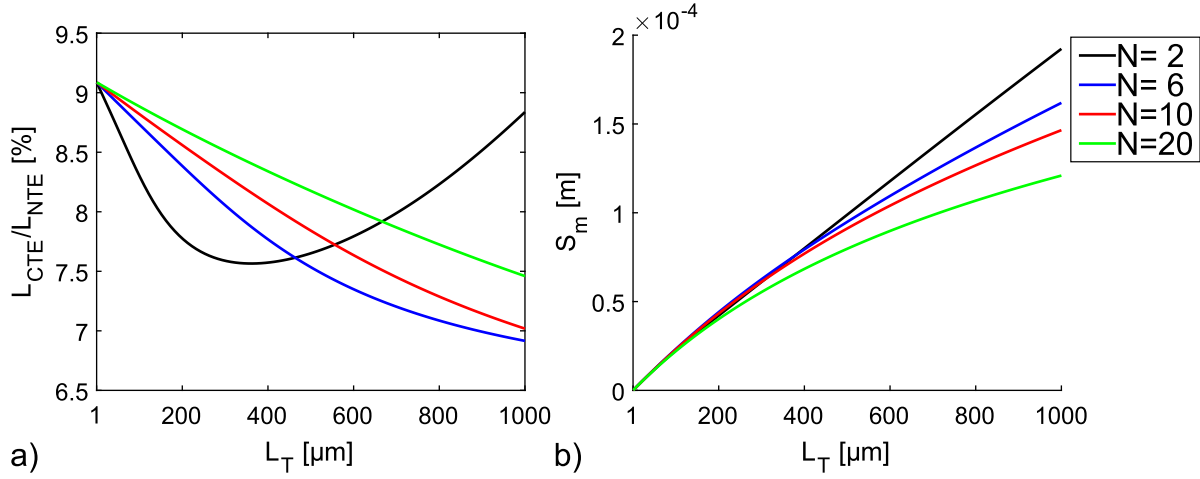


Figure 8.11 a) Rapport entre les longueurs des partitions contenant le polymère à coefficient de dilatation thermique positif et les longueurs des partitions contenant le polymère à coefficient de dilatation thermique négatif permettant d'annuler la sensibilité mécanique à la température, en fonction du nombre de partitions, pour une longueur totale L_T . b) Sensibilité mécanique au gaz correspondante pour ces configurations thermiquement compensées.

CHAPITRE 9 DISCUSSION

9.1 Analyse du bruit

Toute amélioration de la sensibilité d'un capteur n'est pertinente que si elle s'accompagne d'une compréhension de ses limites en bruit. Les optimisations optiques et mécaniques présentées aux Chapitres 7 et 8 augmentent la sensibilité des capteurs aux gaz d'intérêt, mais cette augmentation s'accompagne inévitablement d'une amplification des différentes sources de bruit. Il devient alors nécessaire d'analyser quantitativement l'impact de ces contributions sur la limite de détection. Cette section identifie les principales sources de bruit et discute leur influence sur la performance globale du capteur. L'objectif n'est pas uniquement d'identifier ces contributions, mais de distinguer celles qui constituent des limites fondamentales de celles qui relèvent du montage expérimental.

La limite de détection (LOD) d'un capteur est définie comme trois fois le rapport entre l'écart-type du bruit total (σ_{TOT}) sur la sensibilité du capteur au gaz mesuré S_G [42] :

$$LOD = \frac{3\sigma_{\text{TOT}}}{S_G}. \quad (9.1)$$

Tel que vu au Chapitre 8, la sensibilité d'un capteur à un stimulus est donnée par

$$\frac{S_G}{\lambda} = \frac{\gamma_{\text{app}}}{1 + \Omega} \frac{L}{d}, \quad (9.2)$$

où γ_{app} représente la réponse mécanique apparente du polymère, Ω le facteur d'atténuation mécanique, L la longueur du micro-canal de polymère et d la longueur de la cavité optique. Cette expression met en évidence la dépendance directe de la sensibilité aux paramètres géométriques et mécaniques du dispositif, telles que développées aux chapitres précédents.

Le bruit total résulte de contributions supposées indépendantes et peut s'écrire sous la forme

$$LOD = \frac{3}{S_G} \sqrt{\sigma_{\text{opt}}^2 + \sigma_L^2 + \sigma_T^2 + \sigma_C^2}, \quad (9.3)$$

où les termes correspondent au bruit optique de la cavité (σ_{opt}), au bruit du laser (σ_L), au bruit thermique (σ_T) et à l'incertitude sur la concentration du gaz (σ_C) injecté par le montage. Dans une configuration expérimentale réaliste, le bruit sur la position spectrale des résonances n'est donc pas uniquement limitée par les performances optiques du capteur, mais également par les fluctuations environnementales et instrumentales. Cette décomposition

permet d'identifier la contribution limitante à la LOD pour un régime de fonctionnement donné.

White *et al.* ont montré que la résolution sur la position spectrale d'une cavité Fabry-Perot peut être estimée par une relation issue de simulations Monte-Carlo combinées à une régression empirique [212]. Cette relation est donnée par

$$\sigma_{\text{opt}} = \frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{4.5(\text{SNR}^{0.25})}, \quad (9.4)$$

où $\Delta\lambda_{FWHM}$ est la largeur à mi-hauteur d'une résonance et le SNR le rapport signal-sur-bruit du système laser-photodiodes. Pour un facteur de qualité $Q = 2000$ et un SNR de 65 dB, cette relation conduit à $\sigma_{\text{opt}} \approx 4$ pm. En y ajoutant le bruit spectral du laser (Keysight N7776C), estimé à $\sigma_L = 1$ pm, le bruit optique total atteint environ 4.1 pm. Cette valeur représente une limite instrumentale dans des conditions de mesure optimales.

Pour un facteur de qualité plus faible, par exemple $Q = 500$, le bruit optique total augmente jusqu'à approximativement 16 pm et devient dominé par celui-ci. Les travaux présentés à la section 5.7 prennent alors toute leur importance, puisque l'amélioration du procédé de fabrication permet un meilleur contrôle de la rugosité des interfaces, augmentant ainsi le facteur de qualité optique moyen de 30 % et réduisant directement le bruit optique. Le contrôle du procédé de fabrication apparaît donc comme un levier de réduction du bruit intrinsèque.

Le bruit thermique constitue un facteur limitant majeur pour les capteurs Fabry-Perot fonctionnalisés par des polymères, tel que mesuré à la section 6.3. Cette section a montré que des variations de température de l'ordre de 1 °C peuvent induire des variations spectrales équivalentes à la limite de détection, voire à l'ensemble de la plage de détection pour les capteurs les moins sensibles. La contribution thermique s'exprime par

$$\sigma_T = S_T \Delta T = \frac{\alpha_{\text{app}}}{1 + \Omega} \frac{L}{d} \Delta T. \quad (9.5)$$

où S_T est la sensibilité thermique du capteur, α_{app} le coefficient d'expansion thermique apparent et ΔT l'amplitude des fluctuations de température. Les optimisations optiques et mécaniques présentées aux Chapitres 7 et 8 augmentent la sensibilité aux gaz ciblés, mais amplifient simultanément la sensibilité thermique d'un même facteur. Le bruit thermique peut alors devenir une limite systémique du dispositif.

En ne considérant que le bruit causé par les fluctuations thermiques et en combinant les

équations (9.2) et (9.5), la LOD s'écrit sous la forme

$$LOD = \frac{3}{S_G} \sigma_T = 3 \frac{\alpha}{\gamma} \Delta T. \quad (9.6)$$

Cette expression montre que, dans ce régime, les améliorations optiques et mécaniques n'affectent pas directement la LOD. Bien que le capteur devienne plus sensible au gaz d'intérêt, il devient également plus sensible au bruit thermique. La réduction de la LOD nécessite alors des stratégies visant à rendre le capteur insensible aux variations de température, comme celle présentée à la section 8.8, qui décrit un dispositif idéal dont le coefficient d'expansion thermique effectif est nul.

En ne considérant que le bruit optique de la cavité (σ_{opt}) lié au facteur de qualité, et en combinant les équations (9.2), (3.13) et (3.14), la LOD devient :

$$LOD = \frac{1}{3\pi} \frac{1 + \Omega}{\gamma_{app} L} \frac{1 - R}{\sqrt{R}} \frac{\lambda^2}{(SNR^{0.25})}. \quad (9.7)$$

Cette expression démontre que, dans ce régime, la LOD est indépendante de la taille de la cavité optique d . Ainsi, l'amélioration par la cavité externe présentée au Chapitre 7 devient sans intérêt. Dans ce contexte, l'optimisation doit privilégier la réflectivité des miroirs et la performance du système de mesure.

Le système d'injection de gaz contribue par ailleurs au bruit global, notamment via les incertitudes sur la concentration du gaz générée par les débitmètres, telles que calculées à la section 4.2.2. En pratique, la précision sur la concentration mesurée ne peut être inférieure à celle fournie par le montage d'injection. Cette contribution s'écrit

$$\sigma_G = S_G \Delta C. \quad (9.8)$$

où ΔC représente l'incertitude sur la concentration. Dans certains régimes, cette contribution devient dominante et impose une limite instrumentale indépendante du capteur lui-même.

L'équation (9.3) définit ainsi une limite de détection théorique permettant d'identifier le régime de fonctionnement du système et la contribution limitante. Considérons le cas du capteur fonctionnalisé avec du PHMB pour la mesure de l'IPA, tel que présenté à la section 6.2.

La Figure 9.1a présente la limite de détection théorique en fonction du niveau de bruit du montage pour différents facteurs de qualité, dont celui du capteur de PHMB est de $Q = 830$. À ce niveau, le bruit optique limite la LOD à environ 54 ppm. Le bruit associé au montage est estimé à 1.3 ppm, tandis que le bruit thermique, évalué pour des fluctuations de 50 mK,

correspond à 27 ppm. La LOD théorique est alors de 60.5 ppm, en accord avec la valeur expérimentale mesurée de 58 ppm. Le facteur limitant est ici la qualité optique de la cavité. Si le facteur de qualité avait atteint $Q = 2000$, le bruit optique aurait été du même ordre de grandeur que le bruit thermique. Dans ce régime, toute amélioration optique supplémentaire n'aurait plus permis d'augmenter la performance du capteur significativement, l'élément limitant devenant la stabilité thermique.

La Figure 9.1b illustre le même capteur après application des optimisations présentées aux Chapitres 7 et 8, conduisant à une augmentation d'un ordre de grandeur de la sensibilité. La LOD est alors dominée par le bruit thermique à 27 ppm. Pour un capteur rendu insensible à la température, la LOD serait finalement limitée par le montage d'injection de gaz à 1.3 ppm.

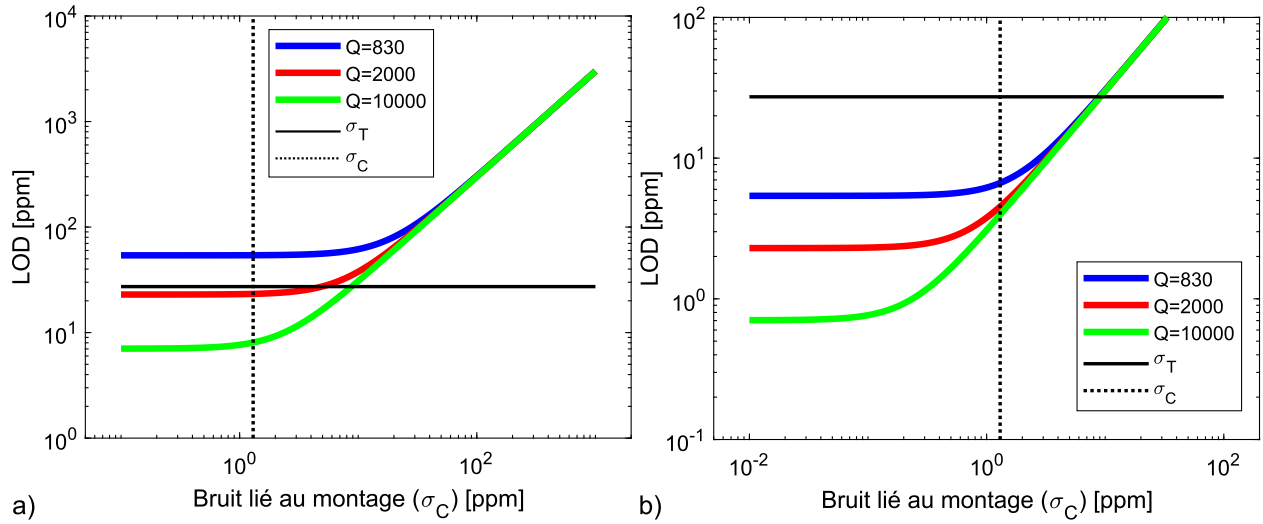


Figure 9.1 Limite de détection théorique en fonction des contributions du bruit optique et de l'incertitude liée à l'injection de gaz pour la détection de l'IPA avec un capteur fonctionnalisé au PHMB. Les niveaux de bruit mesurés du montage expérimental et de la température sont également indiqués. a) Capteur actuel ayant un facteur de qualité $Q = 830$. b) Capteur optimisé présentant une sensibilité accrue d'un ordre de grandeur.

9.2 Courbure des miroirs

La stabilité optique d'un résonateur constitue un élément déterminant de la performance globale du dispositif. En l'absence de résonance stable, aucune variation spectrale exploitable ne peut être détectée. Au Chapitre 5, il a été montré que l'utilisation de plans cristallins permet d'obtenir des miroirs initialement plans, assurant ainsi une géométrie bien définie de la cavité.

Selon le modèle de stabilité des cavités Fabry-Perot présenté au Chapitre 3.6, une cavité est stable lorsque le produit des paramètres géométriques $g_1 g_2$ est compris entre 0 et 1 (équation 3.27). Toutefois, cette condition peut être remise en cause dès qu’une déformation mécanique est induite par un stimulus externe. En effet, un déplacement de quelques nanomètres suffit à modifier la courbure effective des miroirs, ceux-ci étant fixés sur leurs extrémités.

Dans le cas des cavités internes, le gonflement du polymère entraîne une diminution du rayon de courbure des miroirs, ce qui tend à maintenir, voire améliorer, la condition de stabilité optique. À l’inverse, pour les cavités externes, ce même gonflement conduit à un changement de signe du rayon de courbure. La cavité ne respecte alors plus la condition de stabilité, ce qui provoque une perte de résonance. Pour arriver à cette conclusion, il est cependant nécessaire de considérer l’état initial de la cavité, étant gouverné par l’injection du polymère. Par exemple, un polymère nécessitant d’être en fusion ou dissout pour entrer dans le canal microfluidique va nécessairement perdre du volume en refroidissant ainsi qu’en évaporant son solvant.

Plusieurs stratégies ont été proposées au Chapitre 7 afin de pallier cette limitation. En particulier, l’utilisation de fibres optiques gravées formant des miroirs concaves permet de compenser les déformations induites sur le miroir opposé et de restaurer la stabilité du résonateur [247, 249]. Cette approche offre une solution pour maintenir la stabilité optique malgré les déformations mécaniques induites par le fonctionnement du capteur.

9.3 Instabilité au désalignement

L’utilisation de miroirs plans pose un second défi majeur lié à l’alignement, en particulier dans le cas des cavités externes dont l’un des miroirs est au bout d’une fibre optique. L’équation (3.30), présentée au Chapitre 3, définit le désalignement maximal admissible entre les deux miroirs avant que la cavité ne perde sa stabilité optique.

Dans le cas de miroirs plans, pour lesquels $g_1 = g_2 = 1$, cette expression conduit à une indétermination, ce qui rend les cavités Fabry-Perot extrêmement sensibles aux défauts d’alignement angulaire. Cette sensibilité intrinsèque complique considérablement l’alignement des cavités.

Pour les cavités internes présentées au Chapitre 7, l’alignement des miroirs est réalisé par les plans cristallins du substrat, ce qui garantit une précision élevée et une excellente reproductibilité. En revanche, dans les cavités externes, le second miroir est aligné manuellement à l’aide d’une fibre optique. Cette méthode limite fortement la précision de l’alignement et induit des pertes optiques supplémentaires [186]. Du point de vue d’un opérateur, la tâche

d'alignement des fibres augmente en complexité.

L'instabilité liée au désalignement peut toutefois être atténuée par l'utilisation de miroirs concaves réalisés à partir de fibres optiques gravées. Ces géométries introduisent une tolérance accrue aux défauts d'alignement, surtout pour des courts résonateurs [247, 249].

9.4 Limitations de la plateforme

Les architectures proposées aux Chapitres 7 et 8 permettent d'améliorer de manière significative les performances des capteurs, grâce aux optimisations optiques et mécaniques mises en œuvre. L'augmentation de la sensibilité constitue une étape nécessaire, car elle détermine directement la capacité du dispositif à détecter des gaz à faibles concentrations. Des gains supplémentaires restent envisageables, en particulier par l'optimisation des matériaux sensibles et par une miniaturisation accrue des cavités Fabry-Perot. Du point de vue mécanique, les performances atteignent toutefois leurs limites intrinsèques par les architectures proposées.

Malgré ces améliorations, une limitation fondamentale demeure au niveau de la limite de détection. Les valeurs atteintes restent éloignées des seuils du ppb et du ppt, atteignable par les systèmes biologiques ou de certaines technologies de référence telles que les méthodes basées sur l'absorption optique. Cette limitation n'est pas uniquement liée au manque de sensibilité, mais résulte également du bruit thermique, des fluctuations environnementales et des incertitudes liées au système de mesure. Ainsi, même avec des performances accrues, l'architecture actuelle ne permet pas, à elle seule, d'atteindre les limites de détection observées par les dispositifs biologiques. Bien que l'insensibilité à la température permette en théorie de réduire fortement la LOD, une augmentation de la sensibilité (γ) des polymères de plusieurs ordres de grandeur demeure nécessaire.

Face à cette contrainte, l'inspiration biologique apparaît particulièrement pertinente. Le système olfactif ne repose pas sur des récepteurs extrêmement performants pris individuellement, mais sur la combinaison et le moyennage de la réponse de quelques millions de récepteurs identiques. Ce principe permet de réduire efficacement le bruit, typiquement en $1/\sqrt{N}$, et d'atteindre des performances globales remarquables malgré des performances unitaires modestes [36–38]. À titre d'exemple, l'utilisation d'un million de capteurs similaires permettrait de réduire le bruit d'un facteur 1000, rendant possible une détection de l'ordre du ppm vers le ppb.

La transposition de cette stratégie au domaine des capteurs artificiels pose toutefois un défi majeur d'intégration. La réalisation de matrices contenant un très grand nombre de capteurs

nécessite des surfaces étendues et une architecture compatible avec une forte densité d'intégration. Dans le cas présent, chaque capteur reposant sur une cavité Fabry-Perot couplée à deux fibres optiques comportant une surface de l'ordre d'un mm^2 . Ainsi, des surfaces de plusieurs mètres carrés intégrant des millions de capteurs soulèvent des contraintes technologiques considérables. Cette nécessité de grandes surfaces constitue ainsi l'une des principales limites de la solution proposée, si cette direction est choisie, et devra être prise en compte dans le développement de futures architectures inspirées du vivant. À titre indicatif, la plus grande matrice réalisée comporte 4096 capteurs sur une surface de 4.41 cm^2 [145].

Dans ces conditions, il apparaît plus pertinent d'exploiter le potentiel de détection des polymères au sein de géométries de résonateurs alternatives. Des structures telles que des microdisques suspendus intégrés sur puce de silicium, couplés à des guides d'ondes [122], offrent une voie prometteuse. Ces géométries permettent à la fois une réduction du bruit thermique par conception géométrique [123] et un meilleur confinement optique (augmentation du facteur de qualité optique), conduisant à une diminution du bruit optique. De plus, la possibilité de disposer ces résonateurs en série le long d'un même guide d'onde permet une densité d'intégration nettement supérieure, ouvrant la voie à des architectures plus proches des systèmes biologiques en termes de parallélisation et de performances globales.

CHAPITRE 10 CONCLUSION

L'objectif principal de cette thèse est d'améliorer les performances optiques et mécaniques d'un capteur de gaz basé sur des cavités Fabry-Perot, dans la perspective du développement d'un nez artificiel intégrable présentant des performances comparables à celles des systèmes olfactifs biologiques (Chapitre 1). L'introduction présente l'importance des capteurs de multigaz et de leurs potentielles applications allant de la surveillance environnementale au diagnostic médical et au contrôle industriel.

La thèse s'ouvre ensuite par une revue de littérature (Chapitre 2). L'étude des systèmes olfactifs biologiques a permis d'identifier les récepteurs GPCR comme éléments clés de la transduction des molécules volatiles en signaux neuronaux interprétés par le cerveau. Ces récepteurs présentent une sélectivité croisée envers différents groupements chimiques, principe fondamental à la base de la reconnaissance olfactive. Inspiré par ces mécanismes biologiques, il a été établi que les polymères constituent des candidats pertinents pour reproduire ce comportement, leur gonflement sous exposition à des gaz permettant une transduction simple et efficace. Leur fonctionnalisation chimique permet d'ajuster leurs propriétés d'interaction, tandis que leur fonctionnement à température ambiante facilite l'intégration technologique. Enfin, leur versatilité rend possible l'exploitation de sensibilités croisées au sein de matrices de capteurs, une approche essentielle au développement de nez artificiels.

Du point de vue de la transduction, les technologies optiques, et plus particulièrement les cavités Fabry-Perot, ont été identifiées comme des solutions performantes pour convertir le gonflement des polymères en déplacements spectraux mesurables. Le cadre théorique décrivant la transmission optique de ces cavités est présenté au Chapitre 3. L'obtention de bonnes performances optiques reposant principalement sur le parallélisme des miroirs et une faible rugosité de surface, le procédé de gravure anisotrope du silicium au TMAH a ainsi été retenu. Les bases de la fabrication par gravure humide au TMAH, en mettant l'accent sur l'alignement cristallin et les structures de compensation, sont détaillées au Chapitre 4.

La faisabilité de la fabrication de cavités Fabry-Perot sur silicium (110) par gravure anisotrope liquide au TMAH a été démontrée dans un premier article (Chapitre 5). Ce travail met également en évidence l'intégration de structures d'encapsulation perpendiculaires à la cavité optique, géométries qui ne sont pas naturellement accessibles sur cette orientation cristalline. Les dispositifs obtenus présentent une déviation angulaire mesurée de 0.03° et des facteurs de qualité optique atteignant 2.2×10^3 . Il a en aussi été démontré que la réduction de la température de dépôt de l'oxyde de masque permet de diminuer la rugosité de surface et

d'améliorer la répétabilité du procédé. Ces résultats ont permis d'atteindre l'objectif 1.

Les cavités ont ensuite été fonctionnalisées avec différents polymères et exposées à divers gaz (Chapitre 6). À l'aide d'un modèle linéaire, les contributions du gonflement du polymère et de la variation d'indice de réfraction ont été regroupées dans un coefficient de sensibilité effectif. La validité de cette approche a été démontrée pour plusieurs couples polymère-gaz, contribuant à l'atteinte de l'objectif 2. Une forte dépendance à la température a aussi été observée. Une analyse comparative avec des dispositifs et technologies commerciales, fondée sur la limite de détection et la plage dynamique, a mis en évidence la nécessité d'augmenter la sensibilité globale des dispositifs développés dans cette thèse. Il a notamment été établi qu'un gain de trois à quatre ordres de grandeur est requis pour atteindre des performances comparables à celles des systèmes olfactifs biologiques.

Dans cette optique, une analyse du comportement optique des dispositifs a été menée dans un deuxième article (Chapitre 7). Les configurations de cavités internes et externes ont été étudiées. La configuration externe repose sur un actuateur polymère auquel est associée une cavité optique. Pour ces dernières, un facteur géométrique L/d a émergé, permettant de découpler la longueur du canal de polymère (L) de celle de la cavité optique (d). Ce facteur est un levier afin d'augmenter la sensibilité. Expérimentalement, une augmentation de la sensibilité d'un facteur deux a été démontrée, avec un potentiel d'amélioration d'un ordre de grandeur supplémentaire avec certaines modifications du procédé de fabrication et d'encapsulation. Pour éviter des sensibilités non physiques associées à l'allongement du canal, un facteur mécanique R a été introduit. Ce paramètre permet également d'expliquer les écarts observés entre les coefficients d'expansion thermique mesurés et ceux rapportés dans la littérature. L'utilisation d'une cavité externe assouplit par ailleurs les contraintes optiques imposées aux polymères, notamment en matière de transparence, ceux-ci n'étant plus intégrés à la cavité résonante. Ce travail contribue partiellement à l'atteinte de l'objectif 3.

L'introduction du facteur mécanique R a naturellement conduit à une analyse mécanique approfondie, présentée dans un troisième article (Chapitre 8). Deux modèles analytiques ont été développés, correspondant aux cas d'un polymère lié et non lié au substrat. Ces modèles mettent en évidence l'influence de la géométrie de la cavité et des miroirs sur le module de Young apparent et le coefficient d'expansion apparent du polymère. L'étude des cas limites permet d'expliquer plusieurs observations rapportées dans des travaux antérieurs. Ces modèles ont conduit à la conception de microcanaux de polymère partitionnés, permettant de répartir le gonflement sur des sections plus courtes et d'éviter les comportements asymptotiques associés à l'augmentation de la longueur du canal. Expérimentalement, la géométrie de microcanaux partitionnés a permis une augmentation de la sensibilité d'un facteur trois pour

des polymère à faible module de Young. Les polymères plus rigides permettent des augmentation de sensibilité marginales. Combinée à l'utilisation de cavités optiques externes, cette approche permet une augmentation globale de la sensibilité d'environ un ordre de grandeur. Enfin, ce concept ouvre la voie à la conception théorique de dispositifs insensibles à la température par l'utilisation de polymères à coefficient d'expansion thermique négatif, permettant de compléter l'objectif 3.

La thèse se conclut par une discussion générale (Chapitre 9) portant sur des aspects non abordés précédemment. Une analyse détaillée du bruit met en évidence que, au niveau de développement atteint dans cette thèse, celui-ci est principalement dominé par le facteur de qualité optique et donc par la fabrication. Toutefois, avec les stratégies proposées pour augmenter la sensibilité, d'autres sources de bruit, notamment le bruit thermique, deviennent dominantes. Ces résultats soulignent l'importance d'améliorer le contraste entre la sensibilité au gaz et la sensibilité thermique, ainsi que l'intérêt de géométries intrinsèquement insensibles aux variations de température. Le système de mesure optique contribuant faiblement au bruit global, son optimisation apparaît secondaire. Finalement, les principales limites de la technologie proposée sont discutées et des pistes d'amélioration futures sont suggérées.

10.1 Impacts et améliorations futures

Le Chapitre 5 démontre la possibilité de fabriquer des dispositifs microfluidiques et optiques gravés directement dans le silicium (110) par gravure humide, une méthode de fabrication peu coûteuse et compatible avec un déploiement à grande échelle. La méthode permet aussi d'intégrer les composantes d'encapsulation perpendiculaire à partir de la même gravure facilitant l'intégration des capteurs. Cette approche permet d'obtenir des résonateurs présentant une haute qualité optique. Bien que des miroirs métalliques aient été utilisés, leur forte absorption dans l'infrarouge limite les performances optiques. Cette contrainte pourrait être réduite, à l'avenir, par l'emploi de miroirs diélectriques, offrant une réflectivité élevée avec des pertes par absorption nettement plus faibles.

Ces travaux ont également permis d'étudier l'influence de la température de dépôt du masque ainsi que de la concentration d'oxygène dans le substrat sur la rugosité de surface suite à la gravure, un aspect encore peu documenté dans la littérature. Des interrogations demeurent quant à l'origine précise de cette rugosité, notamment concernant l'impact potentiel de la migration des précipités d'oxygène et de la concentration d'oxygène dans le silicium, comme suggéré par Hein *et al.* et Chutani *et al.* Bien que des tendances similaires aient été observées, les mécanismes invoqués diffèrent, laissant ouverte la question de l'origine réelle de la rugosité et appelant à des investigations supplémentaires.

Le Chapitre 7 a mis en évidence la possibilité de découpler la cavité optique du canal de polymère. Cette architecture permet de moduler la sensibilité en ajustant la longueur de la cavité optique, tout en conservant une liberté de conception pour l'architecture de l'actuateur polymère. Elle permet également l'utilisation de polymères opaques dans l'infrarouge sans dégradation de la qualité des résonances. La configuration externe constitue par ailleurs une étape essentielle vers des microactuateurs polymères plus performants. Elle rend possible l'implémentation de microcanaux partitionnés, dans lesquels le déplacement mécanique est concentré sur un miroir unique. Du côté optique, la cavité externe permet aussi d'éliminer la cavité parasite constitué par un des murs de silicium comme présenté au Chapitre 5.

L'utilisation de miroirs courbes permettrait de réduire la longueur des cavités et d'augmenter la sensibilité [247, 249]. De même, l'intégration de cavités externes courtes directement sur puce par un changement de design et de procédé de fabrication simplifierait l'alignement optique et améliorerait la robustesse du système. Ensuite, des cavités Fabry-Perots en réflexion, plutôt qu'en transmission, devrait être privilégiées. Cette configuration évite d'ajouter dans le chemin optique plusieurs interfaces générant des cavités parasites, particulièrement nombreuses dans les microcanaux partitionnés du Chapitre 8.

Le Chapitre 8 apporte une analyse du comportement mécanique de l'expansion d'un polymère confiné dans un microcanal à parois flexibles. Les modèles développés permettent d'expliquer plusieurs observations rapportées dans la littérature et ont conduit à la conception de microcanaux partitionnés fonctionnalisés par des polymères, ainsi qu'à une description théorique du déplacement de chacune des parois. Le cadre théorique proposé peut également servir de base au développement de microactionneurs à base de polymères améliorés [258]. Enfin, la conception théorique d'un dispositif insensible à la température a été établie, bien que sa validation par simulation et expérimentation reste à réaliser.

Les augmentations de sensibilité proposées aux Chapitres 7 et 8 ont été démontrées à l'aide de l'expansion thermique. Toutefois, une validation expérimentale par des mesures de gaz sur des dispositifs intégrant simultanément les améliorations optiques et mécaniques reste à réaliser.

Le principal verrou technologique du projet est maintenant au niveau de l'ingénierie chimique des polymères. Malgré les améliorations apportées à l'architecture optique et à la mécanique, la sensibilité globale demeure limitée par l'interaction gaz-polymère, modélisée ici par un coefficient effectif unique. Les progrès futurs dépendront de la sélection et de la synthèse de polymères présentant une affinité plus forte et plus sélective envers les gaz ciblés. Une augmentation supplémentaire de deux à trois ordres de grandeur de la réponse chimique est nécessaire pour atteindre des performances comparables aux systèmes biologiques.

Les travaux ont permis de développer une architecture permettant de mesurer efficacement le déplacement nanométrique d'un miroir suite à une expansion de polymère à des stimuli chimiques gazeux et en température. Cependant, le phénomène d'expansion de polymère ne s'applique pas qu'à ces cas de figure. Le gonflement de polymère peut aussi être exploité pour des mesures dans les domaines des champs magnétiques [263], aux ultra-sons [264], de pH [265] ainsi que de mesure de composés chimique en phase liquide [266]. Ces deux dernières propriétés pourraient permettre en théorie la réalisation d'une langue artificielle [7, 267], afin de compléter les sens humains aux stimulus chimiques.

Le projet de thèse a conduit au développement d'une matrice de capteurs optique fonctionnalisable. Celle-ci a mené au d'un prototype fonctionnel destiné à la mesure du méthane en environnement agricole, notamment dans des fermes laitières. Des mesures ont été réalisées en parallèle sur trois capteurs fonctionnalisés avec huit polymères différents. Toutefois, les résultats se sont révélés non concluants en raison d'une sensibilité chimique insuffisante des polymères vis-à-vis du méthane. En dépit de ces limitations, le projet a permis d'amener la technologie à un niveau de maturité technologique TRL 6 (voir l'Annexe C).

10.2 Synthèse

Ce travail a d'abord permis la fabrication de cavités Fabry-Perot fonctionnalisables par des polymères. L'intégration de ces matériaux sensibles au sein d'architectures gravées dans le silicium établit une plateforme pour la détection de gaz. L'utilisation de polymères à sensibilité croisée introduit une forme de sélectivité collective, fondée sur la réponse différentielle d'une matrice de capteurs plutôt que sur la spécificité d'un seul matériau. Cette approche constitue le socle du développement de matrices de capteurs performantes inspirées des systèmes olfactifs biologiques par la réplique des performances des GPCR.

Au niveau de la fabrication, cette thèse a permis de réaliser des cavités optiques verticalement gravées dans le silicium par gravure anisotrope. En exploitant le parallélisme naturel des plans cristallins, cette approche garantit une faible rugosité de surface et une excellente répétabilité. La méthode permet ainsi de produire des résonateurs de haute qualité optique tout en relevant les défis du parallélisme et de la rugosité associés à la gravure DRIE.

De plus, cette thèse a apporté une meilleure compréhension du couplage entre gonflement polymère, propriétés mécaniques, géométrie des microcanaux et réponse optique des cavités. Le développement de modèles optomécaniques a permis d'explicitier la relation entre sensibilité, paramètres mécaniques et architecture du dispositif. Cette compréhension offre un cadre d'optimisation et permet d'exploiter plus efficacement le gonflement des polymères. Elle a

également fait émerger des concepts de capteurs insensibles aux variations de température.

Sur le plan des performances, les améliorations proposées aux Chapitres 7 et 8 rendent réaliste un gain global d'environ un ordre de grandeur lorsque les optimisations optiques et mécaniques sont combinées. Ce progrès demeure significatif. Il reste toutefois insuffisant pour atteindre des performances comparables à celles des systèmes biologiques. Une augmentation supplémentaire de deux à trois ordres de grandeur serait nécessaire.

Ainsi, bien que les sous-objectifs fixés aient été atteints, l'objectif global de développer un capteur de gaz s'approchant des performances biologiques ne l'est pas encore. La limite principale n'est désormais ni optique ni mécanique, mais chimique. Les interactions gaz-polymère obtenus dans ce travail demeurent trop faibles pour produire la sensibilité requise. Le développement futur de la technologie devra donc reposer prioritairement sur la conception et la synthèse de polymères présentant une affinité accrue et mieux ciblée envers les gaz d'intérêt.

En conclusion, cette thèse ne livre pas un nez artificiel équivalent au système biologique. Elle en clarifie toutefois les conditions de réalisation. Les bases technologiques sont établies, les mécanismes sont mieux compris et les leviers d'optimisation des capteurs sont identifiés. La poursuite du développement dépendra principalement des avancées en ingénierie des matériaux et de leur intégration dans l'architecture proposée. Avec ces progrès, l'ambition d'un capteur artificiel capable de rivaliser avec les systèmes biologiques demeure possible et scientifiquement fondée. Ainsi, les téléphones analysant la qualité de notre parfum, tout comme ces humanoïdes aux sens éveillés, appartiennent encore au futur, mais nous pouvons toujours y rêver.

RÉFÉRENCES

- [1] H. Varendi et R. Porter, “Breast odour as the only maternal stimulus elicits crawling towards the odour source,” *Acta Paediatrica*, vol. 90, n°. 4, p. 372–375, 2001.
- [2] N. Lorenzo, T. Wan, R. J. Harper, Y.-L. Hsu, M. Chow, S. Rose et K. G. Furton, “Laboratory and field experiments used to identify canis lupus var. familiaris active odor signature chemicals from drugs, explosives, and humans,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 376, n°. 8, p. 1212–1224, 2003.
- [3] A. E. Juge, M. F. Foster et C. L. Daigle, “Canine olfaction as a disease detection technology : A systematic review,” *Applied Animal Behaviour Science*, vol. 253, p. 105664, 2022.
- [4] A. D. Wilson et M. Baietto, “Applications and advances in electronic-nose technologies,” *sensors*, vol. 9, n°. 7, p. 5099–5148, 2009.
- [5] W. Wojnowski, T. Majchrzak, T. Dymerski, J. Gębicki et J. Namieśnik, “Electronic noses : Powerful tools in meat quality assessment,” *Meat science*, vol. 131, p. 119–131, 2017.
- [6] S. Matindoust, M. Baghaei-Nejad, M. H. Shahrokh Abadi, Z. Zou et L.-R. Zheng, “Food quality and safety monitoring using gas sensor array in intelligent packaging,” *Sensor Review*, vol. 36, n°. 2, p. 169–183, mars 2016.
- [7] J. Tan et J. Xu, “Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination : A review,” *Artificial Intelligence in Agriculture*, 2020.
- [8] E. Bonah, X. Huang, J. H. Aheto et R. Osae, “Application of electronic nose as a non-invasive technique for odor fingerprinting and detection of bacterial foodborne pathogens : a review,” *Journal of Food Science and Technology*, vol. 57, n°. 6, p. 1977–1990, 2020.
- [9] M. Baietto et A. D. Wilson, “Electronic-nose applications for fruit identification, ripeness and quality grading,” *Sensors*, vol. 15, n°. 1, p. 899–931, 2015.
- [10] A. K. Pathak, K. Swargiary, N. Kongsawang, P. Jitpratak, N. Ajchareeyasoonorn, J. Udomkittivorakul et C. Viphavakit, “Recent advances in sensing materials targeting clinical volatile organic compound (VOC) biomarkers : A review,” *Biosensors*, vol. 13, n°. 1, p. 114, 2023.

- [11] W. Miekisch, J. K. Schubert et G. F. Noeldge-Schomburg, “Diagnostic potential of breath analysis—focus on volatile organic compounds,” *Clinica chimica acta*, vol. 347, n°. 1-2, p. 25–39, 2004.
- [12] I. Manzini, D. Schild et C. Di Natale, “Principles of odor coding in vertebrates and artificial chemosensory systems,” *Physiological reviews*, vol. 102, n°. 1, p. 61–154, 2022.
- [13] W. Zhang, W. Tang, Z. Wan et Z. Fan, “Advanced electronic noses for future robotic olfaction,” *npj Robotics*, vol. 4, n°. 1, p. 11, 2026.
- [14] W. Cao et Y. Duan, “Current status of methods and techniques for breath analysis,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 37, n°. 1, p. 3–13, 2007.
- [15] E. Schaller, J. O. Bosset et F. Escher, “‘electronic noses’ and their application to food,” *LWT-Food Science and Technology*, vol. 31, n°. 4, p. 305–316, 1998.
- [16] A. D. Wilson, “Review of electronic-nose technologies and algorithms to detect hazardous chemicals in the environment,” *Procedia Technology*, vol. 1, p. 453–463, 2012.
- [17] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid et D. R. Walt, “Cross-reactive chemical sensor arrays,” *Chemical Reviews*, vol. 100, n°. 7, p. 2595–2626, juill. 2000.
- [18] R. St-Gelais, G. Mackey, J. Saunders, J. Zhou, A. Leblanc-Hotte, A. Poulin, J. A. Barnes, H.-P. Loock, R. S. Brown et Y.-A. Peter, “Gas sensing using polymer-functionalized deformable Fabry-Perot interferometers,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 182, p. 45–52, 2013.
- [19] R. Guertin, “Détection multi-gas avec interféromètre de Fabry-Perot sur puce de silicium,” Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal, août 2019. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/3993/>
- [20] L. Buck et R. Axel, “A novel multigene family may encode odorant receptors : a molecular basis for odor recognition,” *Cell*, vol. 65, n°. 1, p. 175–187, 1991.
- [21] S. Grillner et B. Robertson, “The basal ganglia over 500 million years,” *Current Biology*, vol. 26, n°. 20, p. R1088–R1100, 2016.
- [22] S. Libants, K. Carr, H. Wu, J. H. Teeter, Y.-W. Chung-Davidson, Z. Zhang, C. Wilkerson et W. Li, “The sea lamprey *petromyzon marinus* genome reveals the early origin of several chemosensory receptor families in the vertebrate lineage,” *BMC Evolutionary Biology*, vol. 9, n°. 1, p. 180, 2009.
- [23] V. Hedges, *Introduction to neuroscience*. Michigan State University, 2022.
- [24] D. Derjean, A. Moussaddy, E. Atallah, M. St-Pierre, F. Auclair, S. Chang, X. Ren, B. Zielinski et R. Dubuc, “A novel neural substrate for the transformation of olfactory inputs into motor output,” *PLoS biology*, vol. 8, n°. 12, p. e1000567, 2010.

- [25] M. Genva, T. Kenne Kemene, M. Deleu, L. Lins et M.-L. Fauconnier, “Is it possible to predict the odor of a molecule on the basis of its structure?” *International journal of molecular sciences*, vol. 20, n^o. 12, p. 3018, 2019.
- [26] P. Pelosi, J. Zhu et W. Knoll, “From gas sensors to biomimetic artificial noses,” *Chemosensors*, vol. 6, n^o. 3, p. 32, août 2018.
- [27] M. Wackermannová, L. Pinc et L. Jebavý, “Olfactory sensitivity in mammalian species,” *Physiological research*, vol. 65, n^o. 3, p. 369, 2016.
- [28] Y. Niimura et M. Nei, “Evolutionary dynamics of olfactory and other chemosensory receptor genes in vertebrates,” *Journal of human genetics*, vol. 51, n^o. 6, p. 505–517, 2006.
- [29] E. K. Jenkins, M. T. DeChant et E. B. Perry, “When the nose doesn’t know : Canine olfactory function associated with health, management, and potential links to microbiota,” *Frontiers in veterinary science*, vol. 5, p. 56, 2018.
- [30] P.-A. Beauséjour, B. S. Zielinski et R. Dubuc, “Behavioral, endocrine, and neuronal responses to odors in lampreys,” *Animals*, vol. 15, n^o. 14, p. 2012, 2025.
- [31] J. Feller et Y. Grohens, “Evolution of electrical properties of some conductive polymer composite textiles with organic solvent vapours diffusion,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 97, n^o. 2-3, p. 231–242, févr. 2004.
- [32] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters : a user’s handbook*. CRC press, 2007.
- [33] R. Fedors, D. Van Krevelen, P. Hoftyzer, C. In et A. Barton, “Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters,” 1983.
- [34] E. R. Thomas et C. A. Eckert, “Prediction of limiting activity coefficients by a modified separation of cohesive energy density model and unifac,” *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 23, n^o. 2, p. 194–209, 1984.
- [35] H. V. Shurmer et J. W. Gardner, “Odour discrimination with an electronic nose,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 8, n^o. 1, p. 1–11, 1992.
- [36] T. A. Dickinson, K. L. Michael, J. S. Kauer et D. R. Walt, “Convergent, self-encoded bead sensor arrays in the design of an artificial nose,” *Analytical chemistry*, vol. 71, n^o. 11, p. 2192–2198, 1999.
- [37] J.-P. Rospars, A. Grémiaux, D. Jarriault, A. Chaffiol, C. Monsempes, N. Deisig, S. Anton, P. Lucas et D. Martinez, “Heterogeneity and convergence of olfactory first-order neurons account for the high speed and sensitivity of second-order neurons,” *PLoS Computational Biology*, vol. 10, n^o. 12, p. e1003975, 2014.

- [38] M. Levakova, L. Kostal, C. Monsempès, V. Jacob et P. Lucas, “Moth olfactory receptor neurons adjust their encoding efficiency to temporal statistics of pheromone fluctuations,” *PLoS computational biology*, vol. 14, n°. 11, p. e1006586, 2018.
- [39] W. F. WILKENS et J. D. HARTMAN, “An electronic analog for the olfactory processes,” *Journal of Food Science*, vol. 29, n°. 3, p. 372–378, mai 1964.
- [40] K. Persaud et G. Dodd, “Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose,” *Nature*, vol. 299, n°. 5881, p. 352–355, 1982.
- [41] J. W. Gardner et P. N. Bartlett, “A brief history of electronic noses,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 18, n°. 1-3, p. 210–211, 1994.
- [42] D. MacDougall, W. B. Crummett *et al.*, “Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry,” *Analytical chemistry*, vol. 52, n°. 14, p. 2242–2249, 1980.
- [43] K. D. Bartle et P. Myers, “History of gas chromatography,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, n°. 9-10, p. 547–557, 2002.
- [44] J. Dallüge, J. Beens et A. Udo, “Comprehensive two-dimensional gas chromatography : a powerful and versatile analytical tool,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1000, n°. 1-2, p. 69–108, 2003.
- [45] K. Arshak, E. Moore, G. Lyons, J. Harris et S. Clifford, “A review of gas sensors employed in electronic nose applications,” *Sensor review*, vol. 24, n°. 2, p. 181–198, 2004.
- [46] W.-H. Tao et C.-H. Tsai, “H₂S sensing properties of noble metal doped WO₃ thin film sensor fabricated by micromachining,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 81, n°. 2-3, p. 237–247, 2002.
- [47] G. Dai, “A study of the sensing properties of thin film sensor to trimethylamine,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 53, n°. 1-2, p. 8–12, 1998.
- [48] J. Gutierrez, J. Getino, M. Horrillo, L. Ares, J. Robla, C. Garcia et I. Sayago, “Electrical characterization of a thin film tin oxide sensor array for VOCs detection,” *Thin Solid Films*, vol. 317, n°. 1-2, p. 429–431, 1998.
- [49] M. A. Solomatin, M. Radovic, A. A. Petrunin, D. A. Kirilenko, A. S. Varezchnikov, G. Dubourg, M. Y. Vasilkov, A. M. Bainyashev, A. Nesterovic, I. Kiselev, K. B. Kostin, Y. P. Martynyuk, A. V. Gorokhovskiy, S. S. Volchkov, D. A. Zimnyakov, N. M. Ushakov, V. G. Goffman, M. K. Rabchinskii, O. E. Glukhova et V. V. Sysoev, “Towards electronic smelling of ketones and alcohols at sub- and low ppms by pinky-sized on-chip sensor array with SnO₂ mesoporous layer gradually engineered by

- near IR-laser,” *Chemical Engineering Journal*, p. 145934, 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589472304665X>
- [50] S. Kannan, H. Steinebach, L. Rieth et F. Solzbacher, “Selectivity, stability and repeatability of In_2O_3 thin films towards NO_x at high temperatures ($\leq 500^\circ\text{C}$),” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 148, n $^\circ$. 1, p. 126–134, 2010.
- [51] S. Giri, J. W. Gardner, P. K. Guha, A. Ghosh et S. Santra, “Nanoscale metal oxide heterojunction chemiresistive gas sensor : A review,” *Nano Futures*, 2025.
- [52] M. Humayun, M. Bououdina, M. Usman, A. Khan, W. Luo et C. Wang, “Designing state-of-the-art gas sensors : From fundamentals to applications,” *The Chemical Record*, vol. 24, n $^\circ$. 3, p. e202300350, 2024.
- [53] I.-D. Kim et A. Rothschild, “Nanostructured metal oxide gas sensors prepared by electrospinning,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 22, n $^\circ$. 3, p. 318–325, 2011.
- [54] W. Geng, P. Song, L. Duan et T. Luan, “MOFs-derived In_2O_3 hollow microtubes/ ZnCo_2O_4 microflowers for fast and sensitive detection of n-butanol,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, p. 136803, 2025.
- [55] D. Zappa, V. Galstyan, N. Kaur, H. M. M. Arachchige, O. Sisman et E. Comini, ““metal oxide-based heterostructures for gas sensors”-a review,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 1039, p. 1–23, 2018.
- [56] M. H. Raza, N. Kaur, E. Comini et N. Pinna, “Toward optimized radial modulation of the space-charge region in one-dimensional SnO_2 – NiO core–shell nanowires for hydrogen sensing,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, n $^\circ$. 4, p. 4594–4606, 2020.
- [57] L.-Y. Zhu, K. Yuan, J.-G. Yang, H.-P. Ma, T. Wang, X.-M. Ji, J.-J. Feng, A. Devi et H.-L. Lu, “Fabrication of heterostructured p- CuO /n- SnO_2 core-shell nanowires for enhanced sensitive and selective formaldehyde detection,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 290, p. 233–241, 2019.
- [58] D. Bekermann, A. Gasparotto, D. Barreca, C. Maccato, E. Comini, C. Sada, G. Sberveglieri, A. Devi et R. Fischer, “ Co_3O_4 / ZnO nanocomposites : from plasma synthesis to gas sensing applications,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, n $^\circ$. 2, p. 928–934, 2012.
- [59] J. Zhao, Z. Tan, B. Tian, L. Zhao, F. Zhao et H. Wang, “Low concentration C_2H_2 detection by NiO/SnO_2 nanostructured heterojunction based MEMS sensor,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 171, n $^\circ$. 12, p. 127503, 2024.
- [60] B. C. Muñoz, G. Steinthal et S. Sunshine, “Conductive polymer-carbon black composites-based sensor arrays for use in an electronic nose,” *Sensor Review*, vol. 19, n $^\circ$. 4, p. 300–305, déc. 1999.

- [61] M. A. Ryan, H. Zhou, M. G. Buehler, K. S. Manatt, V. S. Mowrey, S. P. Jackson, A. K. Kisor, A. V. Shevade et M. L. Homer, “Monitoring space shuttle air quality using the jet propulsion laboratory electronic nose,” *IEEE sensors journal*, vol. 4, n°. 3, p. 337–347, 2004.
- [62] H. Tan, Y. Chu, X. Wu, W.-J. Liu, D. W. Zhang et S.-J. Ding, “High-performance flexible gas sensors based on layer-by-layer assembled polythiophene thin films,” *Chemistry of Materials*, vol. 33, n°. 19, p. 7785–7794, 2021.
- [63] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson et K. S. Novoselov, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” *Nature materials*, vol. 6, n°. 9, p. 652–655, 2007.
- [64] C. E. Shuck, M. Han, K. Maleski, K. Hantanasirisakul, S. J. Kim, J. Choi, W. E. Reil et Y. Gogotsi, “Effect of Ti_3AlC_2 MAX phase on structure and properties of resultant $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, n°. 6, p. 3368–3376, 2019.
- [65] I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson et L. Lundkvist, “A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor,” *Applied Physics Letters*, vol. 26, n°. 2, p. 55, 1975.
- [66] S. Hong, M. Wu, Y. Hong, Y. Jeong, G. Jung, W. Shin, J. Park, D. Kim, D. Jang et J.-H. Lee, “FET-type gas sensors : A review,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 330, p. 129240, 2021.
- [67] M. Pardo, L. Kwong, G. Sberveglieri, K. Brubaker, J. Schneider, W. Penrose et J. Stetter, “Data analysis for a hybrid sensor array,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 106, n°. 1, p. 136–143, 2005.
- [68] T. Eklöv, G. Johansson, F. Winqvist et I. Lundström, “Monitoring sausage fermentation using an electronic nose,” *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 76, n°. 4, p. 525–532, 1998.
- [69] C.-H. Kim, I.-T. Cho, J.-M. Shin, K.-B. Choi, J.-K. Lee et J.-H. Lee, “A new gas sensor based on MOSFET having a horizontal floating-gate,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 35, n°. 2, p. 265–267, 2013.
- [70] Y. Hong, C.-H. Kim, J. Shin, K. Y. Kim, J. S. Kim, C. S. Hwang et J.-H. Lee, “Highly selective ZnO gas sensor based on MOSFET having a horizontal floating-gate,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 232, p. 653–659, 2016.
- [71] J. A. Covington, J. Gardner, D. Briand et N. De Rooij, “A polymer gate FET sensor array for detecting organic vapours,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 77, n°. 1-2, p. 155–162, 2001.

- [72] Z. Wang, L. Huang, X. Zhu, X. Zhou et L. Chi, “An ultrasensitive organic semiconductor NO₂ sensor based on crystalline tips-pentacene films,” *Advanced Materials*, vol. 29, n^o. 38, p. 1703192, 2017.
- [73] A. N. Sokolov, M. E. Roberts, O. B. Johnson, Y. Cao et Z. Bao, “Induced sensitivity and selectivity in thin-film transistor sensors via calixarene layers,” *Advanced Materials*, vol. 22, n^o. 21, p. 2349–2353, 2010.
- [74] O. Y. Kweon, M. Y. Lee, T. Park, H. Jang, A. Jeong, M.-K. Um et J. H. Oh, “Highly flexible chemical sensors based on polymer nanofiber field-effect transistors,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, n^o. 6, p. 1525–1531, 2019.
- [75] A. Katoch, S.-W. Choi, J.-H. Kim, J. H. Lee, J.-S. Lee et S. S. Kim, “Importance of the nanograin size on the H₂S-sensing properties of ZnO-CuO composite nanofibers,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 214, p. 111–116, 2015.
- [76] A. Siddiqua, N. Chanakya, E. Praveen Kumar, J. H. Madhuri, K. Ramesh, C. Ramesh et G. Upender, “Novel p-Co₃O₄/n-SnWO₄ heterostructure : room temperature ethanol gas sensor,” *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 34, n^o. 12, p. 6008–6016, 2024.
- [77] Y. Sakurai, H.-S. Jung, T. Shimanouchi, T. Inoguchi, S. Morita, R. Kuboi et K. Natsukawa, “Novel array-type gas sensors using conducting polymers, and their performance for gas identification,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 83, n^o. 1-3, p. 270–275, 2002.
- [78] Q. Fang, D. Chetwynd, J. Covington, C.-S. Toh et J. Gardner, “Micro-gas-sensor with conducting polymers,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 84, n^o. 1, p. 66–71, 2002.
- [79] M. Swann, J. Barker, J. Cooper *et al.*, “The determination of gaseous molecular density using a hybrid vapour sensor,” *Chemical Communications*, n^o. 24, p. 2753–2754, 1998.
- [80] F. Zee et J. W. Judy, “Micromachined polymer-based chemical gas sensor array,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 72, n^o. 2, p. 120–128, 2001.
- [81] G. Sauerbrey, “Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung,” *Zeitschrift für physik*, vol. 155, p. 206–222, 1959.
- [82] A. Bearzotti, A. Macagnano, P. Papa, I. Venditti et E. Zampetti, “A study of a QCM sensor based on pentacene for the detection of btx vapors in air,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 240, p. 1160–1164, 2017.
- [83] I. Sayago, M. Fernández, J. Fontecha, M. Horrillo, C. Vera, I. Obieta et I. Bustero, “New sensitive layers for surface acoustic wave gas sensors based on polymer and carbon nanotube composites,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 175, p. 67–72, 2012.

- [84] Y.-T. Yang, C. Callegari, X. Feng, K. L. Ekinici et M. L. Roukes, "Zeptogram-scale nanomechanical mass sensing," *Nano letters*, vol. 6, n^o. 4, p. 583–586, 2006.
- [85] B. Han, T. H. Rupam, A. Chakraborty et B. B. Saha, "A comprehensive review on VOCs sensing using different functional materials : Mechanisms, modifications, challenges and opportunities," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 196, p. 114365, 2024.
- [86] H.-H. Lu, Y. K. Rao, T.-Z. Wu et Y.-M. Tzeng, "Direct characterization and quantification of volatile organic compounds by piezoelectric module chips sensor," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 137, n^o. 2, p. 741–746, 2009.
- [87] M. M. Ayad et N. L. Torad, "Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal microbalance," *Talanta*, vol. 78, n^o. 4-5, p. 1280–1285, 2009.
- [88] O. S. Papadopoulou, E. Z. Panagou, F. R. Mohareb et G.-J. E. Nychas, "Sensory and microbiological quality assessment of beef fillets using a portable electronic nose in tandem with support vector machine analysis," *Food Research International*, vol. 50, n^o. 1, p. 241–249, 2013.
- [89] M. Kikuchi et S. Shiratori, "Quartz crystal microbalance (QCM) sensor for CH₃SH gas by using polyelectrolyte-coated sol-gel film," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 108, n^o. 1-2, p. 564–571, 2005.
- [90] I. Koshets, Z. Kazantseva, Y. M. Shirshov, S. Cherenok et V. Kalchenko, "Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 106, n^o. 1, p. 177–181, 2005.
- [91] N. Shiraishi, T. Ikehara, D. Dao, S. Sugiyama et Y. Ando, "Fabrication and testing of polymer cantilevers for VOC sensors," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 202, p. 233–239, 2013.
- [92] K. M. Goeders, J. S. Colton et L. A. Bottomley, "Microcantilevers : sensing chemical interactions via mechanical motion," *Chemical reviews*, vol. 108, n^o. 2, p. 522–542, 2008.
- [93] K. Mistry, V. H. Nguyen, M. Arabi, K. H. Ibrahim, H. Asgarimoghaddam, M. Yavuz, D. Muñoz-Rojas, E. Abdel-Rahman et K. P. Musselman, "Highly sensitive self-actuated zinc oxide resonant microcantilever humidity sensor," *Nano letters*, vol. 22, n^o. 8, p. 3196–3203, 2022.
- [94] D. Lee, N. Shin, K.-H. Lee et S. Jeon, "Microcantilevers with nanowells as moisture sensors," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 137, n^o. 2, p. 561–565, 2009.
- [95] D. Lee, S. Kim, S. Jeon et T. Thundat, "Direct detection and speciation of trace explosives using a nanoporous multifunctional microcantilever," *Analytical chemistry*, vol. 86, n^o. 10, p. 5077–5082, 2014.

- [96] M. Horrillo, M. Fernández, J. Fontecha, I. Sayago, M. Garcia, M. Aleixandre, J. Santos, L. Arés, J. Gutiérrez, I. Gracia *et al.*, “Detection of volatile organic compounds using surface acoustic wave sensors with different polymer coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 467, n°. 1-2, p. 234–238, 2004.
- [97] M. Benetti, D. Cannatà, E. Verona, A. P. Papavlu, V. C. Dinca, T. Lippert, M. Dinescu et F. D. Pietrantonio, “Highly selective surface acoustic wave e-nose implemented by laser direct writing,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 283, p. 154–162, mars 2019.
- [98] D. Chen, Y. Xu, J. Wang et L. Zhang, “Nerve gas sensor using film bulk acoustic resonator modified with a self-assembled Cu_2^+ /11-mercaptoundecanoic acid bilayer,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 150, n°. 1, p. 483–486, 2010.
- [99] N. Kilinc, O. Cakmak, A. Kosemen, E. Ermek, S. Ozturk, Y. Yerli, Z. Z. Ozturk et H. Urey, “Fabrication of 1D ZnO nanostructures on MEMS cantilever for VOC sensor application,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 202, p. 357–364, 2014.
- [100] M. Maute, S. Raible, F. Prins, D. Kern, U. Weimar et W. Göpel, “Fabrication and application of polymer coated cantilevers as gas sensors,” *Microelectronic engineering*, vol. 46, n°. 1-4, p. 439–442, 1999.
- [101] Y. Dong, W. Gao, Q. Zhou, Y. Zheng et Z. You, “Characterization of the gas sensors based on polymer-coated resonant microcantilevers for the detection of volatile organic compounds,” *Analytica chimica acta*, vol. 671, n°. 1-2, p. 85–91, 2010.
- [102] I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. Chance *et al.*, “The hitran2016 molecular spectroscopic database,” *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, vol. 203, p. 3–69, 2017.
- [103] F. R. Giorgetta, J. Peischl, D. I. Herman, G. Ycas, I. Coddington, N. R. Newbury et K. C. Cossel, “Open-path dual-comb spectroscopy for multispecies trace gas detection in the 4.5–5 μm spectral region,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 15, n°. 9, p. 2000583, 2021.
- [104] L. Jiao, N. Zhong, X. Zhao, S. Ma, X. Fu et D. Dong, “Recent advances in fiber-optic evanescent wave sensors for monitoring organic and inorganic pollutants in water,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 127, p. 115892, 2020.
- [105] G. Stewart, W. Jin et B. Culshaw, “Prospects for fibre-optic evanescent-field gas sensors using absorption in the near-infrared,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 38, n°. 1-3, p. 42–47, 1997.

- [106] O. Hennig, R. Strzoda, E. Mágori, E. Chemisky, C. Tump, M. Fleischer, H. Meixner et I. Eisele, “Hand-held unit for simultaneous detection of methane and ethane based on NIR-absorption spectroscopy,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 95, n°. 1-3, p. 151–156, 2003.
- [107] V. Chandra et R. Ranjan, “Performance analysis of different slot waveguide structures for evanescent field based gas sensor applications,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 53, n°. 8, p. 457, 2021.
- [108] L. Laplatine, M. Fournier, N. Gaignebet, Y. Hou, R. Mathey, C. Herrier, J. Liu, D. Descloux, B. Gautheron et T. Livache, “Silicon photonic olfactory sensor based on an array of 64 biofunctionalized Mach-Zehnder interferometers,” *Optics Express*, vol. 30, n°. 19, p. 33 955–33 968, 2022.
- [109] M. A. Butt, “Dielectric waveguide-based sensors with enhanced evanescent field : Unveiling the dynamic interaction with the ambient medium for biosensing and gas-sensing applications—a review,” dans *Photonics*, vol. 11, n°. 3. MDPI, 2024, p. 198.
- [110] S. Kim, J.-H. Han, J.-P. Shim, H.-j. Kim et W. J. Choi, “Verification of Ge-on-insulator structure for a mid-infrared photonics platform,” *Optical Materials Express*, vol. 8, n°. 2, p. 440–451, 2018.
- [111] Y. Huang, S. K. Kalyoncu, Q. Zhao, R. Torun et O. Boyraz, “Silicon-on-sapphire waveguides design for mid-IR evanescent field absorption gas sensors,” *Optics Communications*, vol. 313, p. 186–194, 2014.
- [112] D. V. Martynov, E. Hall, B. Abbott, R. Abbott, T. Abbott, C. Adams, R. Adhikari, R. Anderson, S. Anderson, K. Arai *et al.*, “Sensitivity of the advanced LIGO detectors at the beginning of gravitational wave astronomy,” *Physical Review D*, vol. 93, n°. 11, p. 112004, 2016.
- [113] F. T. Dullo, S. Lindecrantz, J. Jágorská, J. H. Hansen, M. Engqvist, S. A. Solbø et O. G. Hellesø, “Sensitive on-chip methane detection with a cryptophane-A cladded Mach-Zehnder interferometer,” *Optics express*, vol. 23, n°. 24, p. 31 564–31 573, 2015.
- [114] X. Ma, J. Wu, L. Jiang, M. Wang, G. Deng, S. Qu et K. Chen, “On-chip integration of a metal–organic framework nanomaterial on a SiO₂ waveguide for sensitive VOC sensing,” *Lab on a Chip*, vol. 21, n°. 17, p. 3298–3306, 2021.
- [115] K. Zhao, L. Dong, Y. Zheng, G. Deng, Z. Li, S. Qu, K. Chen et J. Wu, “Optimization of light-analyte interaction in Si₃N₄/polymer hybrid waveguide for sensitive sensing of pyridine vapor with ppb-level detection limit,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 377, p. 133104, 2023.

- [116] F. Ahmed, V. Ahsani, K. Nazeri, E. Marzband, C. Bradley, E. Toyserkani et M. B. Jun, “Monitoring of carbon dioxide using hollow-core photonic crystal fiber Mach-Zehnder interferometer,” *Sensors*, vol. 19, n^o. 15, p. 3357, 2019.
- [117] R. J. J. van Gulik, B. M. de Boer et P. J. Harmsma, “Refractive index sensing using a three-port interferometer and comparison with ring resonators,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 23, n^o. 2, p. 433–439, 2017.
- [118] C. Lemieux-Leduc, R. Guertin, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, “All-polymer whispering gallery mode resonators for gas sensing,” *Optics express*, vol. 29, n^o. 6, p. 8685–8697, 2021.
- [119] K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *nature*, vol. 424, n^o. 6950, p. 839–846, 2003.
- [120] D. Fu, J. Chung, Q. Liu, R. Raziq, J. S. Kee, M. K. Park, S. Valiyaveetil et P. Lee, “Polymer coated silicon microring device for the detection of sub-ppm volatile organic compounds,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 257, p. 136–142, 2018.
- [121] M. Eryürek, Z. Tasdemir, Y. Karadag, S. Anand, N. Kilinc, B. E. Alaca et A. Kiraz, “Integrated humidity sensor based on SU-8 polymer microdisk microresonator,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 242, p. 1115–1120, 2017.
- [122] M.-A. Bianki, R. Guertin, C. Lemieux-Leduc et Y.-A. Peter, “Suspended whispering gallery mode resonators made of different polymers and fabricated using drop-on-demand inkjet printing for gas sensing applications,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 420, p. 136460, 2024.
- [123] —, “Temperature sensitivity control of an inkjet-printed optical resonator on pillar,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 16, n^o. 4, p. 5067–5074, 2024.
- [124] C.-B. Yu, Y. Wu, C. Li, F. Wu, J.-H. Zhou, Y. Gong, Y.-J. Rao et Y.-F. Chen, “Highly sensitive and selective fiber-optic Fabry-Perot volatile organic compounds sensor based on a pmma film,” *Optical Materials Express*, vol. 7, n^o. 6, p. 2111–2116, 2017.
- [125] W. Ma, R. Wang, Q. Rong, Z. Shao, W. Zhang, T. Guo, J. Wang et X. Qiao, “CO₂ gas sensing using optical fiber Fabry-Perot interferometer based on polyethyleneimine/poly (vinyl alcohol) coating,” *IEEE Photonics Journal*, vol. 9, n^o. 3, p. 1–8, 2017.
- [126] W. Ma, J. Xing, R. Wang, Q. Rong, W. Zhang, Y. Li, J. Zhang et X. Qiao, “Optical fiber Fabry-Perot interferometric CO₂ gas sensor using guanidine derivative polymer functionalized layer,” *IEEE Sensors Journal*, 2018.
- [127] K. Kaushal et B. Das, “Influence of polymer solution parameters on optical fiber Fabry-Perot polymer cavities,” *Physica Scripta*, vol. 99, n^o. 12, p. 125546, 2024.

- [128] R. Guertin, M.-A. Bianki, C. Lemieux-Leduc et Y.-A. Peter, "Multi-gas detection using Fabry-Perot interferometers on silicon chip," *Sensors and Actuators B : Chemical*, p. 129655, 2021.
- [129] Z. Li, J. R. Askim et K. S. Suslick, "The optoelectronic nose : colorimetric and fluorometric sensor arrays," *Chemical reviews*, vol. 119, n°. 1, p. 231–292, 2018.
- [130] A. Azzouz, K. Vikrant, K.-H. Kim, E. Ballesteros, T. Rhadfi et A. K. Malik, "Advances in colorimetric and optical sensing for gaseous volatile organic compounds," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 118, p. 502–516, 2019.
- [131] Y. Wang, X. Zhong, D. Huo, Y. Zhao, X. Geng, H. Fa, X. Luo, M. Yang et C. Hou, "Fast recognition of trace volatile compounds with a nanoporous dyes-based colorimetric sensor array," *Talanta*, vol. 192, p. 407–417, 2019.
- [132] S. Zhao, J. Lei, D. Huo, C. Hou, X. Luo, H. Wu, H. Fa et M. Yang, "A colorimetric detector for lung cancer related volatile organic compounds based on cross-response mechanism," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 256, p. 543–552, 2018.
- [133] H. Lin et K. S. Suslick, "A colorimetric sensor array for detection of triacetone triperoxide vapor," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n°. 44, p. 15 519–15 521, 2010.
- [134] J. Homola, "Present and future of surface plasmon resonance biosensors," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 377, n°. 3, p. 528–539, 2003.
- [135] S. Ahamed, K. K. Venkatesan et S. A. Jalaludeen, "A review on various surface plasmon resonance-based sensors," *Plasmonics*, p. 6869–6885, 2025.
- [136] M. Piliarik et J. Homola, "Surface plasmon resonance (SPR) sensors : approaching their limits?" *Optics express*, vol. 17, n°. 19, p. 16 505–16 517, 2009.
- [137] S. Brenet, A. John-Herpin, F.-X. Gallat, B. Musnier, A. Buhot, C. Herrier, T. Rouselle, T. Livache et Y. Hou, "Highly-selective optoelectronic nose based on surface plasmonresonance imaging for sensing volatile organic compounds," *Analytical Chemistry*, 2018.
- [138] M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault, J.-P. Dutasta, K. Cherif et A. Abdelghani, "Study of a new evanescent wave optical fibre sensor for methane detection based on cryptophane molecules," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 107, n°. 1, p. 32–39, 2005.
- [139] A. Prasanth, S. Meher et Z. Alex, "Metal oxide thin films coated evanescent wave based fiber optic VOC sensor," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 338, p. 113459, 2022.
- [140] H. Zhao, C. Zheng, M. Pi, L. Liang, F. Song, Y. Zhang, Y. Wang et F. K. Tittel, "On-chip mid-infrared silicon-on-insulator waveguide methane sensor using two measurement schemes at 3.291 μm ," *Frontiers in chemistry*, vol. 10, p. 953684, 2022.

- [141] G. Mi, C. Horvath, M. Aktary et V. Van, “Silicon microring refractometric sensor for atmospheric CO₂ gas monitoring,” *Optics express*, vol. 24, n^o. 2, p. 1773–1780, 2016.
- [142] D. Fu, Q. Liu, J. S. Kee et M. K. Park, “Silicon microring resonator sensors for the detection of volatile organic compounds,” dans *2012 Photonics Global Conference (PGC)*. IEEE, 2012, p. 1–3.
- [143] D. Citterio, J. Takeda, M. Kosugi, H. Hisamoto, S.-i. Sasaki, H. Komatsu et K. Suzuki, “pH-independent fluorescent chemosensor for highly selective lithium ion sensing,” *Analytical chemistry*, vol. 79, n^o. 3, p. 1237–1242, 2007.
- [144] C. Wongchoosuk, M. Lutz et T. Kerdcharoen, “Detection and classification of human body odor using an electronic nose,” *Sensors*, vol. 9, n^o. 9, p. 7234–7249, 2009.
- [145] M. Bernabei, K. C. Persaud, S. Pantalei, E. Zampetti et R. Beccherelli, “Large-scale chemical sensor array testing biological olfaction concepts,” *IEEE sensors journal*, vol. 12, n^o. 11, p. 3174–3183, 2012.
- [146] C. K. McGinn, Z. A. Lamport et I. Kymissis, “Review of gravimetric sensing of volatile organic compounds,” *ACS sensors*, vol. 5, n^o. 6, p. 1514–1534, 2020.
- [147] R. St-Gelais, A. Poulin et Y.-A. Peter, “Advances in modeling, design, and fabrication of deep-etched multilayer resonators,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 30, n^o. 12, p. 1900–1908, juin 2012.
- [148] A. Lipson et E. M. Yeatman, “Low-loss one-dimensional photonic bandgap filter in (110) silicon,” *Optics Letters*, vol. 31, n^o. 3, p. 395, 2006.
- [149] A. Mahrous, M. N. Ali, M. Erfan, Y. M. Sabry, D. Khalil et T. Bourouina, “Effects of extreme mirror downscaling on open micro-Fabry-Perot spectral responses and resonant mode profiles,” *Advanced Photonics Research*, p. 2500089, 2025.
- [150] C. Marxer, C. Thio, M.-A. Gretillat, N. F. de Rooij, R. Battig, O. Anthamatten, B. Valk et P. Vogel, “Vertical mirrors fabricated by deep reactive ion etching for fiber-optic switching applications,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 6, n^o. 3, p. 277–285, 1997.
- [151] J. Masson, R. St-Gelais, A. Poulin et Y.-A. Peter, “Tunable fiber laser using a MEMS-based in plane Fabry-Pérot filter,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 46, n^o. 9, p. 1313–1319, 2010.
- [152] B. Saadany, M. Malak, F. Marty, Y. Mita, D. Khalil et T. Bourouina, “Electrostatically-tuned optical filter based on silicon bragg reflectors,” dans *IEEE/LEOS International Conference on Optical MEMS and Their Applications Conference, 2006*. IEEE, 2006, p. 86–87.

- [153] M. W. Pruessner, T. H. Stievater et W. S. Rabinovich, "Integrated waveguide Fabry-Perot microcavities with silicon/air Bragg mirrors," *Opt. Lett.*, vol. 32, n° 5, p. 533–535, mars 2007. [En ligne]. Disponible : <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-32-5-533>
- [154] H. Omran, M. Sameh, A. Mahfouz, O. Saad, M. T. Abou Kana, F. Marty, D. Khalil, T. Bourouina et Y. M. Sabry, "Visible laser on silicon optofluidic microcavity," *Advanced Materials Technologies*, vol. 5, n° 5, p. 1901132, 2020.
- [155] M. Malak, N. Pavy, F. Marty, Y.-A. Peter, A. Liu et T. Bourouina, "Micromachined Fabry-Perot resonator combining submillimeter cavity length and high quality factor," *Applied Physics Letters*, vol. 98, n° 21, 2011.
- [156] S.-S. Yun, S.-K. You et J.-H. Lee, "Fabrication of vertical optical plane using DRIE and KOH crystalline etching of (110) silicon wafer," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 128, n° 2, p. 387–394, 2006.
- [157] I.-H. Song, Y.-A. Peter et M. Meunier, "Smoothing dry-etched microstructure sidewalls using focused ion beam milling for optical applications," *Journal of micromechanics and microengineering*, vol. 17, n° 8, p. 1593, 2007.
- [158] D. Lee, K. Yu, U. Krishnamoorthy et O. Solgaard, "Vertical mirror fabrication combining KOH etch and DRIE of (110) silicon," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 18, n° 1, p. 217–227, 2009.
- [159] Y. Uenishi, M. Tsugai et M. Mehregany, "Micro-opto-mechanical devices fabricated by anisotropic etching of [110] silicon," dans *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators Machines and Robotic Systems*, janv. 1994, p. 319–324.
- [160] P. S. Finnegan, A. E. Hollowell, C. L. Arrington et A. L. Dagel, "High aspect ratio anisotropic silicon etching for x-ray phase contrast imaging grating fabrication," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 92, p. 80–85, mars 2019.
- [161] A. E. Hollowell, C. L. Arrington, P. Finnegan, K. Musick, P. Resnick, S. Volk et A. L. Dagel, "Double sided grating fabrication for high energy X-ray phase contrast imaging," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 92, p. 86–90, mars 2019.
- [162] Y. Fujii, K. Aoyama et J. Minowa, "Optical demultiplexer using a silicon echelette grating," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 16, n° 2, p. 165–169, 1980.
- [163] I. Zubel, "Anisotropic etching of si," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 29, n° 9, p. 093002, 2019.
- [164] D. Lee, "Anisotropic etching of silicon," *Journal of Applied physics*, vol. 40, n° 11, p. 4569–4574, 1969.

- [165] K. Bean, "Anisotropic etching of silicon," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 25, n°. 10, p. 1185–1193, 1978.
- [166] E. Bassous, "Fabrication of novel three-dimensional microstructures by the anisotropic etching of (100) and (110) silicon," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 25, n°. 10, p. 1178–1185, oct. 1978.
- [167] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger et H. Baumgartel, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions," *Journal of Electrochemical society*, vol. 137, n°. 11, 1990.
- [168] P. Pal et K. Sato, *Silicon wet bulk micromachining for MEMS*. CRC Press, 2017.
- [169] K. R. Williams et R. S. Muller, "Etch rates for micromachining processing," *Journal of Microelectromechanical systems*, vol. 5, n°. 4, p. 256–269, 1996.
- [170] S. Dutta, M. Imran, P. Kumar, R. Pal, P. Datta et R. Chatterjee, "Comparison of etch characteristics of KOH, TMAH and EDP for bulk micromachining of silicon (110)," *Microsystem Technologies*, vol. 17, n°. 10-11, p. 1621–1628, sept. 2011.
- [171] D. L. Kendall, "A new theory for the anisotropic etching of silicon and some underdeveloped chemical micromachining concepts," *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 8, n°. 4, p. 3598–3605, 1990.
- [172] H. Ekinici, R. K. Dey et B. Cui, "Two-step potassium hydroxide etching to enhance aspect ratio in trench fabrication," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 37, n°. 6, p. 062001, nov. 2019.
- [173] A. Hölke et H. T. Henderson, "Ultra-deep anisotropic etching of (110) silicon," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 9, n°. 1, p. 51, 1999.
- [174] M. Vangbo et Y. Bäcklund, "Precise mask alignment to the crystallographic orientation of silicon wafers using wet anisotropic etching," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, n°. 2, p. 279–284, juin 1996.
- [175] W. Dong, X. Zhang, C. Liu, M. Li, B. Xu et W. Chen, "Mechanism for convex corner undercutting of (110) silicon in KOH," *Microelectronics Journal*, vol. 35, n°. 5, p. 417 – 419, 2004. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269204000084>
- [176] P. Pal et K. Sato, "A comprehensive review on convex and concave corners in silicon bulk micromachining based on anisotropic wet chemical etching," *Micro and Nano Syst Letters*, vol. 3, n°. 6, 2015.
- [177] M. Bao, C. Burrer, J. Esteve, J. Bausells et S. Marco, "Etching front control of <110> strips for corner compensation," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol.

- 37-38, p. 727 – 732, 1993, proceedings of Eurosensors VI. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092442479380123X>
- [178] C. Jia, W. Dong, C. Liu, X. Zhang, J. Zhou, Z. Zhong, H. Xue, H. Zang, B. Xu et W. Chen, “Convex corners undercutting and rhombus compensation in KOH with and without IPA solution on (110) silicon,” *Microelectronics Journal*, vol. 37, n°. 11, p. 1297 – 1301, 2006. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269206001583>
- [179] P. Pal, M. A. Gosalvez, K. Sato, H. Hida et Y. Xing, “Anisotropic etching on Si{110} : experiment and simulation for the formation of microstructures with convex corners,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 24, n°. 12, p. 125001, oct. 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/12/125001>
- [180] A. Perot et C. Fabry, “On the application of interference phenomena to the solution of various problems of spectroscopy and metrology,” *The Astrophysical Journal*, vol. 9, p. 87, févr. 1899.
- [181] B. E. Saleh et M. C. Teich, *Fundamentals of photonics, 2 volume set*. John Wiley & sons, 2019.
- [182] H. A. MacLeod, *Thin-Film Optical Filters*. Taylor & Francis Ltd, 2017. [En ligne]. Disponible : https://www.ebook.de/de/product/32016871/h_angus_macleod_thin_film_optical_filters.html
- [183] T. Slipchenko, J. Abad-arredondo, A. Consoli, F. J. G. Vidal, A. I. Fernández-domínguez, P. D. García et C. López, “Rough Fabry-Perot cavity : a vastly multi-scale numerical problem,” *arXiv preprint arXiv :2507.16607*, 2025.
- [184] H. Kogelnik et T. Li, “Laser beams and resonators,” *Applied optics*, vol. 5, n°. 10, p. 1550–1567, 1966.
- [185] A. Siegman, *Lasers*, ser. G - Reference, Information and Interdisciplinary Subjects Series. University Science Books, 1986. [En ligne]. Disponible : <https://books.google.ca/books?id=1BZVwUZLTkAC>
- [186] R. Hauck, H. Kortz et H. Weber, “Misalignment sensitivity of optical resonators,” *Applied Optics*, vol. 19, n°. 4, p. 598–601, 1980.
- [187] J. Saunders, H. Chen, C. Brauer, M. Clayton et H.-P. Loock, “Two distinct mechanisms upon absorption of volatile organic compounds into siloxane polymers,” *Soft Matter*, 2018.
- [188] H. Bednarski et B. Hajduk, “Dispersion of thermo-optic coefficient of optical polymers,” *Polymer*, vol. 230, p. 124074, 2021.

- [189] M. J. Madou, *Manufacturing techniques for microfabrication and nanotechnology*. CRC press, 2011.
- [190] P. Pal, V. Swarnalatha, A. V. N. Rao, A. K. Pandey, H. Tanaka et K. Sato, “High speed silicon wet anisotropic etching for applications in bulk micromachining : a review,” *Micro and Nano Systems Letters*, vol. 9, n° 1, p. 4, 2021.
- [191] F. Mompiau et R.-x. Xie, “pycotem : An open source toolbox for online crystal defect characterization from tem imaging and diffraction,” *Journal of Microscopy*, vol. 282, n° 1, p. 84–97, 2021.
- [192] S. S. Singh, P. Pal, A. K. Pandey, Y. Xing et K. Sato, “Determination of precise crystallographic directions for mask alignment in wet bulk micromachining for MEMS,” *Micro and Nano Systems Letters*, vol. 4, n° 1, juin 2016.
- [193] T. James, G. Parish, K. Winchester et C. Musca, “A crystallographic alignment method in silicon for deep, long microchannel fabrication,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, n° 10, p. 2177, 2006.
- [194] W.-H. Chang et Y.-C. Huang, “A new pre-etching pattern to determine $\langle 110 \rangle$ crystallographic orientation on both (100) and (110) silicon wafers,” *Microsystem technologies*, vol. 11, n° 2, p. 117–128, 2005. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s00542-004-0456-6>
- [195] C. L. Yaws, K. Narasimhan, Prasad et C. Gabbula, *Yaws’ Handbook of Antoine Coefficients for Vapor Pressure (2nd Electronic Edition)*. Knovel, 2005. [En ligne]. Disponible : https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpYHACVPEH/viewerType:toc/root_slug:yaws-handbook-antoine/url_slug:yaws-handbook-antoine
- [196] R. Guertin, T. Lacasse, C. Lemieux-Leduc, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, “High-performance, low-cost on-chip Fabry-Perot interferometer with microfluidic channel using single anisotropic wet etching,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 32, n° 4, p. 347–351, 2023.
- [197] L. Sène, R. Guertin et Y.-A. Peter, “Optimization of Fabry-Perot interferometer performance through low mirror roughness,” dans *2024 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*. IEEE, 2024, p. 1–2.
- [198] A. Lipson et E. M. Yeatman, “A 1-D photonic band gap tunable optical filter in (110) silicon,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 16, n° 3, p. 521–527, 2007.
- [199] R. St-Gelais, J. Masson et Y.-A. Peter, “All-silicon integrated Fabry-Pérot cavity for volume refractive index measurement in microfluidic systems,” *Applied physics letters*, vol. 94, n° 24, p. 243905, 2009.

- [200] N. Gaber, Y. M. Sabry, M. Erfan, F. Marty et T. Bourouina, “High-Q Fabry–Pérot micro-cavities for high-sensitivity volume refractometry,” *Micromachines*, vol. 9, n^o. 2, p. 54, 2018.
- [201] A. Leblanc-Hotte, G. Chabot-Roy, L. Odagiu, M. Richaud, S. Lesage, J.-S. Delisle et Y.-A. Peter, “High-throughput refractive index-based microphotonic sensor for enhanced cellular discrimination,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 266, p. 255–262, 2018.
- [202] A. Leblanc-Hotte, N. S. Nkwe, G. Chabot-Roy, E. B. Affar, S. Lesage, J.-S. Delisle et Y.-A. Peter, “On-chip refractive index cytometry for whole-cell deformability discrimination,” *Lab on a Chip*, vol. 19, n^o. 3, p. 464–474, 2019.
- [203] N. Gaber, A. Altayyeb, S. A. Soliman, Y. M. Sabry, F. Marty et T. Bourouina, “On-channel integrated optofluidic pressure sensor with optically boosted sensitivity,” *Sensors*, vol. 19, n^o. 4, p. 944, 2019.
- [204] M. W. Pruessner, W. S. Rabinovich, T. H. Stievater, D. Park et J. W. Baldwin, “Cryogenic etch process development for profile control of high aspect-ratio submicron silicon trenches,” *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 25, n^o. 1, p. 21–28, 2007.
- [205] A. Hein, S. Finkbeiner, J. Marek et E. Obermeier, “The effects of thermal treatment on the anisotropic etching behavior of cz-and fz-silicon,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 86, n^o. 1-2, p. 86–90, 2000.
- [206] R. Chutani, N. Passilly, J. Albero, M. Baranski et C. Gorecki, “Deep wet-etched silicon cavities for micro-optical sensors : Influence of masking on {111} sidewalls surface quality,” *Journal of microelectromechanical systems*, vol. 23, n^o. 3, p. 585–591, 2013.
- [207] R. Guertin, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, “Low-cost fabrication of an on-chip Fabry-Perot interferometer for dry environmental monitoring,” dans *2023 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN) and SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC)*. IEEE, 2023, p. 1–2.
- [208] R. Guertin, M.-A. Bianki, O. Figueroa, C. Amoah, W. Skene et Y.-A. Peter, “Polymer-functionalized on-chip Fabry-Perot interferometer for CO₂ and CH₄ sensing,” dans *2024 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*. IEEE, 2024, p. 1–2.
- [209] S. J. Patrash et E. T. Zellers, “Characterization of polymeric surface acoustic wave sensor coatings and semiempirical models of sensor responses to organic vapors,” *Analytical chemistry*, vol. 65, n^o. 15, p. 2055–2066, 1993.

- [210] W. Ma, J. Xing, R. Wang, Q. Rong, W. Zhang, Y. Li, J. Zhang et X. Qiao, “Optical fiber Fabry–Perot interferometric CO₂ gas sensor using guanidine derivative polymer functionalized layer,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, n^o. 5, p. 1924–1929, 2018.
- [211] H. Li, B. Sun, Y. Yuan et J. Yang, “Guanidine derivative polymer coated microbubble resonator for high sensitivity detection of CO₂ gas concentration,” *Optics express*, vol. 27, n^o. 3, p. 1991–2000, 2019.
- [212] I. M. White et X. Fan, “On the performance quantification of resonant refractive index sensors,” *Optics express*, vol. 16, n^o. 2, p. 1020–1028, 2008.
- [213] A. Mukherji, “Climate change 2023 synthesis report,” 2023.
- [214] T. Hong, J. T. Culp, K.-J. Kim, J. Devkota, C. Sun et P. R. Ohodnicki, “State-of-the-art of methane sensing materials : A review and perspectives,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 125, p. 115820, 2020.
- [215] H. Wang, W. Zhang, C. Chen, S. Tang et H. Liu, “A new methane sensor based on compound film-coated photonic crystal fiber and sagnac interferometer with higher sensitivity,” *Results in Physics*, vol. 15, p. 102817, 2019.
- [216] J. Yang, L. Zhou, X. Che, J. Huang, X. Li et W. Chen, “Photonic crystal fiber methane sensor based on modal interference with an ultraviolet curable fluoro-siloxane nano-film incorporating cryptophane A,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 235, p. 717–722, 2016.
- [217] Y.-n. Zhang, Y. Zhao et Q. Wang, “Measurement of methane concentration with cryptophane E infiltrated photonic crystal microcavity,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 209, p. 431–437, 2015.
- [218] J. Yang, L. Zhou, J. Huang, C. Tao, X. Li et W. Chen, “Sensitivity enhancing of transition mode long-period fiber grating as methane sensor using high refractive index polycarbonate/cryptophane A overlay deposition,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 207, p. 477–480, 2015.
- [219] C. Liu, H. Chen, Q. Chen, Y. Zheng, Z. Gao, X. Fan, B. Wu et P. P. Shum, “An ultra-high sensitivity methane gas sensor based on vernier effect in two parallel optical fiber sagnac loops,” *Optics Communications*, vol. 540, p. 129509, 2023.
- [220] Edinburgh Sensors, “CH₄ Gas Detection Brochure 2024,” Product Brochure, Edinburgh Sensors, 4 Bain Square, Kirkton Campus, Livingston, EH54 7DQ, United Kingdom, Rapport technique ES-CH4-Brochure-2024, 2024, revision date : Stage 03/08.2024.
- [221] —, “CO₂ Gas Detection Brochure 2024,” Product Brochure, Edinburgh Sensors, 4 Bain Square, Kirkton Campus, Livingston, EH54 7DQ, United Kingdom, Rapport technique ES-CO2-Brochure-2024, 2024, revision date : Stage 03/08.2024.

- [222] A. Molina, V. Escobar-Barrios et J. Oliva, "A review on hybrid and flexible CO₂ gas sensors," *Synthetic Metals*, vol. 270, p. 116602, 2020.
- [223] M. A. Butt, "Loop-terminated Mach-Zehnder interferometer integrated with functional polymer for CO₂ gas sensing," *Applied Sciences*, vol. 14, n°. 11, p. 4714, 2024.
- [224] H. J. Lee, K. K. Park, M. Kupnik et B. T. Khuri-Yakub, "Functionalization layers for CO₂ sensing using capacitive micromachined ultrasonic transducers," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 174, p. 87–93, 2012.
- [225] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu et N. Yamazoe, "Carbon dioxide sensor using sodium ion conductor and binary carbonate auxiliary electrode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, n°. 5, p. 1384, 1992.
- [226] S. Joshi, R. K. CB, L. A. Jones, E. L. Mayes, S. J. Ippolito et M. V. Sunkara, "Modulating interleaved ZnO assembly with CuO nanoleaves for multifunctional performance : perdurable CO₂ gas sensor and visible light catalyst," *Inorganic chemistry frontiers*, vol. 4, n°. 11, p. 1848–1861, 2017.
- [227] S. Herminjard, L. Sirigu, H. P. Herzig, E. Studemann, A. Crottini, J.-P. Pellaux, T. Gresch, M. Fischer et J. Faist, "Surface plasmon resonance sensor showing enhanced sensitivity for CO₂ detection in the mid-infrared range," *Optics Express*, vol. 17, n°. 1, p. 293–303, 2009.
- [228] A. S. H. Khanloo, M. J. Sarraf, A. Rostami et M. Dolatyari, "Micro ring CO₂ gas sensor using PbSe quantum dots," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 55, n°. 10, p. 882, 2023.
- [229] "SCD30 Sensor Module : CO₂, humidity, and temperature sensor," Rapport technique.
- [230] Z. P. Tshabalala, K. Shingange, B. Dhonge, O. Ntwaeaborwa, G. H. Mhlongo et D. E. Motaung, "Fabrication of ultra-high sensitive and selective CH₄ room temperature gas sensing of TiO₂ nanorods : Detailed study on the annealing temperature," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 238, p. 402–419, 2017.
- [231] A. H. Khoshaman, P. C. Li, N. Merbouh et B. Bahreyni, "Highly sensitive supra-molecular thin films for gravimetric detection of methane," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 161, n°. 1, p. 954–960, 2012.
- [232] R. Ionescu, A. Vancu, C. Moise et A. Tomescu, "Role of water vapour in the interaction of SnO₂ gas sensors with CO and CH₄," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 61, n°. 1-3, p. 39–42, 1999.
- [233] Y. Lingmin, F. Xinhui, Q. Lijun, M. Lihe et Y. Wen, "Dependence of morphologies for SnO₂ nanostructures on their sensing property," *Applied Surface Science*, vol. 257, n°. 7, p. 3140–3144, 2011.

- [234] J. Zhang, E. Ding, S. Xu, Z. Li, X. Wang et F. Song, “Sensitization of an optical fiber methane sensor with graphene,” *Optical Fiber Technology*, vol. 37, p. 26–29, 2017.
- [235] T. Yeo, T. Sun, K. Grattan, D. Parry, R. Lade et B. Powell, “Characterisation of a polymer-coated fibre Bragg grating sensor for relative humidity sensing,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 110, n°. 1, p. 148–156, 2005.
- [236] M. Belmares, M. Blanco, W. A. Goddard III, R. Ross, G. Caldwell, S.-H. Chou, J. Pham, P. Olofson et C. Thomas, “Hildebrand and Hansen solubility parameters from molecular dynamics with applications to electronic nose polymer sensors,” *Journal of computational chemistry*, vol. 25, n°. 15, p. 1814–1826, 2004.
- [237] D. Yi, F. Liu, Y. Geng, X. Li et X. Hong, “High-sensitivity and large-range fiber optic temperature sensor based on PDMS-coated Mach-Zehnder interferometer combined with FBG,” *Optics express*, vol. 29, n°. 12, p. 18 624–18 633, 2021.
- [238] Y. Zhu, Y. Zhang, Q. Tang, S. Li, H. Zheng, D. Liang, H. Xiao, C. Du, Y. Yu et S. Ruan, “Double-cavity Fabry-Perot interferometer sensor based on polymer-filled hollow core fiber for simultaneous measurement of temperature and gas pressure,” *Sensors*, vol. 25, n°. 8, p. 2396, 2025.
- [239] S. Feng, Q. Liu, Y. Zhan, W. Sun, X. Wang, J.-S. Ye, S. Zhang et Y. Zhang, “An ‘optical tentacle’ of suspended polymer micro-rings on a multicore fiber facet for vapor sensing,” *Optics Express*, mars 2020.
- [240] C. Zhu, H. Zheng, L. Ma, Z. Yao, B. Liu, J. Huang et Y. Rao, “Advances in fiber-optic extrinsic Fabry-Perot interferometric physical and mechanical sensors : A review,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 23, n°. 7, p. 6406–6426, 2023.
- [241] G.-K. Lau, J. F. Goosen et F. van Keulen, “Thermo-elastic behavior of a polymeric layer bonded between rigid interfaces,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 45, n°. 18-19, p. 5152–5164, 2008.
- [242] A. Müller, M. C. Wapler et U. Wallrabe, “A quick and accurate method to determine the Poisson’s ratio and the coefficient of thermal expansion of PDMS,” *Soft Matter*, vol. 15, n°. 4, p. 779–784, 2019.
- [243] S. Timoshenko et S. Woinowsky-Krieger, *Theory of Plates and Shells*, ser. Engineering mechanics series. McGraw-Hill, 1959.
- [244] R. Guertin, M. Pinard, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, “Mechanical modeling and optimized design of in-plane fabry-perot cavities for polymer swelling sensing,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, p. 1–8, 2026.

- [245] R. Feng et R. J. Farris, “Influence of processing conditions on the thermal and mechanical properties of SU8 negative photoresist coatings,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, n°. 1, p. 80–88, 2003.
- [246] X. Wu, Y. Wang, Q. Chen, Y.-C. Chen, X. Li, L. Tong et X. Fan, “High-Q, low-mode-volume microsphere-integrated Fabry-Perot cavity for optofluidic lasing applications,” *Photonics Research*, vol. 7, n°. 1, p. 50–60, 2019.
- [247] A. Muller, E. B. Flagg, J. R. Lawall et G. S. Solomon, “Ultrahigh-finesse, low-mode-volume Fabry-Perot microcavity,” *Optics letters*, vol. 35, n°. 13, p. 2293–2295, 2010.
- [248] D. Hunger, T. Steinmetz, Y. Colombe, C. Deutsch, T. W. Hänsch et J. Reichel, “A fiber Fabry-Perot cavity with high finesse,” *New Journal of Physics*, vol. 12, n°. 6, p. 065038, 2010.
- [249] L. Greuter, S. Starosielec, D. Najer, A. Ludwig, L. Duempelmann, D. Rohner et R. J. Warburton, “A small mode volume tunable microcavity : Development and characterization,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, n°. 12, 2014.
- [250] A. Dey, “Semiconductor metal oxide gas sensors : A review,” *Materials science and Engineering : B*, vol. 229, p. 206–217, 2018.
- [251] M. A. Momin, M. Toda, Z. Wang, M. Yamazaki, K. Moorthi, Y. Kawaguchi et T. Ono, “Investigation towards nanomechanical sensor array for real-time detection of complex gases,” *Microsystems & Nanoengineering*, vol. 11, n°. 1, p. 53, 2025.
- [252] R. Guertin, A. Kurshidi, M.-A. Bianki, S. Kottigegollahalli-S et Y.-A. Peter, “Optical modeling of internal and external in-plane Fabry-Perot interferometer for sensing polymer swelling,” *Journal of Optical Microsystems*, 2026.
- [253] M. S. Chalhoub et J. M. Kelly, “Analysis of infinite-strip-shaped base isolator with elastomer bulk compression,” *Journal of engineering mechanics*, vol. 117, n°. 8, p. 1791–1805, 1991.
- [254] X. Ren, R. Das, P. Tran, T. D. Ngo et Y. M. Xie, “Auxetic metamaterials and structures : a review,” *Smart materials and structures*, vol. 27, n°. 2, p. 023001, 2018.
- [255] D. E. Packham, *Handbook of adhesion*. John Wiley & Sons, 2006.
- [256] C. Koh et H. Lim, “Analytical solution for compression stiffness of bonded rectangular layers,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 38, n°. 3, p. 445–455, 2001.
- [257] H.-C. Tsai, “Compression analysis of rectangular elastic layers bonded between rigid plates,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 42, n°. 11-12, p. 3395–3410, 2005.

- [258] G.-K. Lau, J. F. Goosen, F. van Keulen, T. C. Duc et P. M. Sarro, “Polymeric thermal microactuator with embedded silicon skeleton : Part I—Design and analysis,” *Journal of Microelectromechanical systems*, vol. 17, n°. 4, p. 809–822, 2008.
- [259] W. Miller, C. Smith, D. Mackenzie et K. Evans, “Negative thermal expansion : a review,” *Journal of materials science*, vol. 44, n°. 20, p. 5441–5451, 2009.
- [260] K. Takenaka, “Progress of research in negative thermal expansion materials : paradigm shift in the control of thermal expansion,” *Frontiers in chemistry*, vol. 6, p. 267, 2018.
- [261] K. Takenaka et M. Ichigo, “Thermal expansion adjustable polymer matrix composites with giant negative thermal expansion filler,” *Composites Science and Technology*, vol. 104, p. 47–51, 2014.
- [262] J. Li, Z. Zou, Y. Lai, Y. Wu, M. Chen, X. Zhao et Z. Chen, “Design and modulation of negative thermal expansion for epoxy polymers,” *ACS Macro Letters*, vol. 13, n°. 11, p. 1483–1489, 2024.
- [263] G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilágyi et M. Zrínyi, “Magnetic field-responsive smart polymer composites,” dans *Oligomers-polymer composites-molecular imprinting*. Springer, 2007, p. 137–189.
- [264] A. S. Bahgat, J. Provost, D. Seletskiy et Y.-A. Peter, “Ultrafast ultrasound imaging by optical polymer microring resonator array and a dual optical frequency comb : a theoretical concept,” *Journal of Optical Microsystems*, vol. 4, n°. 3, p. 034 502–034 502, 2024.
- [265] O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill et A. Arshak, “Review on state-of-the-art in polymer based pH sensors,” *Sensors*, vol. 7, n°. 12, p. 3027–3042, 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/1424-8220/7/12/3027>
- [266] P. Ciosek et W. Wróblewski, “Sensor arrays for liquid sensing–electronic tongue systems,” *Analyst*, vol. 132, n°. 10, p. 963–978, 2007.
- [267] S. Tomita, “Chemical tongues : biomimetic recognition using arrays of synthetic polymers,” *Polymer Journal*, vol. 54, n°. 7, p. 851–862, 2022.
- [268] C. A. Rotz, “Modeling greenhouse gas emissions from dairy farms,” *Journal of dairy science*, vol. 101, n°. 7, p. 6675–6690, 2018.
- [269] M. Eckert, M. Bell, S. Potterton, J. Craigon, N. Saunders, R. Wilcox, M. Hunter, J. Goodman et P. Garnsworthy, “Effect of feeding system on enteric methane emissions from individual dairy cows on commercial farms,” *Land*, vol. 7, n°. 1, p. 26, 2018.

ANNEXE A RÉFÉRENCES DES CAPTEURS DE CO₂

Tableau A.1 Limite de détection et plage dynamique pour plusieurs capteurs de CO₂ présentés à la Figure 6.4a.

Numéro	LOD	Plage dynamique	Réf.	Notes
1	14.7 ppm	20 000 ppm	[224]	Dispositif commercial
2	30 ppm	10 000 ppm	[229]	
3	60 ppm	5000 ppm	[141]	
4	75 ppm	4000 ppm	[222]	
5	100 ppm	2000 ppm	[225]	Dispositif commercial
6	100 ppm	5000 ppm	[221]	
7	100 ppm	10 000 ppm	[222]	
8	215 ppm	524 ppm	[109]	
9	400 ppm	4000 ppm	[226]	Dispositif commercial
10	500 ppm	3000 ppm	[222]	
11	500 ppm	5000 ppm	[222]	
12	600 ppm	1350 ppm	[122]	
13	1000 ppm	3000 ppm	[222]	
14	1000 ppm	5000 ppm	[222]	
15	1000 ppm	10 000 ppm	[222]	
16	1000 ppm	50 000 ppm	[221]	
17	1900 ppm	1350 ppm	[122]	
18	3096 ppm	1 000 000 ppm	[227]	
19	3135 ppm	100 000 ppm	[228]	Ce travail
20	4980 ppm	17 250 ppm	[208]	
21	10 200 ppm	17 250 ppm	[208]	Ce travail
22	20 000 ppm	1 000 000 ppm	[221]	Dispositif commercial

ANNEXE B RÉFÉRENCES DES CAPTEURS DE CH₄

Tableau B.1 Limite de détection et plage dynamique pour plusieurs capteurs de CH₄ présentés à la Figure 6.4b.

Numéro	LOD	Plage dynamique	Réf	Notes
1	5 ppm	100 ppm	[230]	
2	5 ppm	1 000 000 ppm	[106]	
3	7 ppm	25 000 ppm	[231]	
4	50 ppm	10 000 ppm	[232]	
5	55 ppm	35 000 ppm	[215]	
6	78 ppm	40 000 ppm	[140]	
7	100 ppm	500 ppm	[233]	
8	100 ppm	15 000 ppm	[214]	
9	200 ppm	10 000 ppm	[220]	Dispositif commercial
10	250 ppm	10 000 ppm	[214]	
11	278.2 ppm	35 000 ppm	[219]	
12	500 ppm	10 000 ppm	[214]	
13	565 ppm	1725 ppm	[208]	Ce travail
14	700 ppm	50 000 ppm	[217]	
15	1000 ppm	4000 ppm	[214]	
16	1000 ppm	50 000 ppm	[220]	Dispositif commercial
17	1540 ppm	1725 ppm	[208]	Ce travail
18	1600 ppm	35 000 ppm	[216]	
19	1670 ppm	160 000 ppm	[214]	
20	2000 ppm	35 000 ppm	[218]	
21	5000 ppm	25 000 ppm	[214]	
22	10 000 ppm	50 000 ppm	[214]	
23	20 000 ppm	1 000 000 ppm	[220]	Dispositif commercial
24	50 000 ppm	550 000 ppm	[234]	
25	60 000 ppm	200 000 ppm	[214]	

ANNEXE C DÉPLOIEMENT D'UN ENSEMBLE DE CAPTEURS EN FERME

Introduction

Le réchauffement climatique est principalement causé par les gaz à effet de serre tels que le méthane et le dioxyde de carbone. L'agriculture représente environ 11 % des émissions mondiales, dont près de la moitié provient des émissions entériques des bovins [268]. Puisque la méthanogénèse est liée à l'efficacité des élevages, le méthane constitue également un indicateur de performance alimentaire. L'industrie a donc besoin d'une solution de surveillance du méthane efficace et peu coûteuse afin d'optimiser les régimes alimentaires, améliorer la sélection des troupeaux et réduire les émissions [269]. Dans ce contexte, ce projet vise à démontrer le fonctionnement d'un capteur optique de méthane développé au Chapitre 6 dans un environnement industriel.

Les mesures ont été réalisées à la ferme expérimentale de McGill ainsi qu'à la ferme de Agriculture et Agroalimentaire Canada à Lennoxville (Sherbrooke). Ce projet a été réalisé en collaboration avec Marc-Antoine Bianki, Nicolas Malo, Thomas Grenon, Richard Bienvenu Bomba, Marek Pinard et Ali Khurshidi. Les données ont été analysées par Nicolas Malo.

Conception

Le système d'interrogation est composé d'un laser accordable ainsi que d'un système de mesure supervisé par un ordinateur, tel que présenté à la Figure C.1. La vache demeure dans une stalle remplie de nourriture. Lors du ruminage, elle émet du méthane qui est capté par l'un des trois tuyaux selon l'orientation de la tête. Ces tuyaux possèdent un diamètre de 10 cm et comportent des ouvertures espacées linéairement de 10 cm. Des ventilateurs assurent l'extraction des gaz, tandis que les capteurs sont placés directement dans le flux.

Le système de mesure est inspiré du montage présenté à la Figure 4.8, mais dans une version portable. L'ordinateur utilisé est un Sb-RIO 9637 de National Instruments muni d'une carte FPGA permettant la synchronisation du laser et du système de mesure. Le laser est composé d'un BOA1004 de Thorlabs ainsi que d'un Fabry-Perot accordable de Lambda Quest intégrés dans une boucle de rétroaction via un coupleur 90 :10. La longueur d'onde du laser est accordée par une tension appliquée par le FPGA. Le signal optique est ensuite divisé en huit canaux par des PLC.

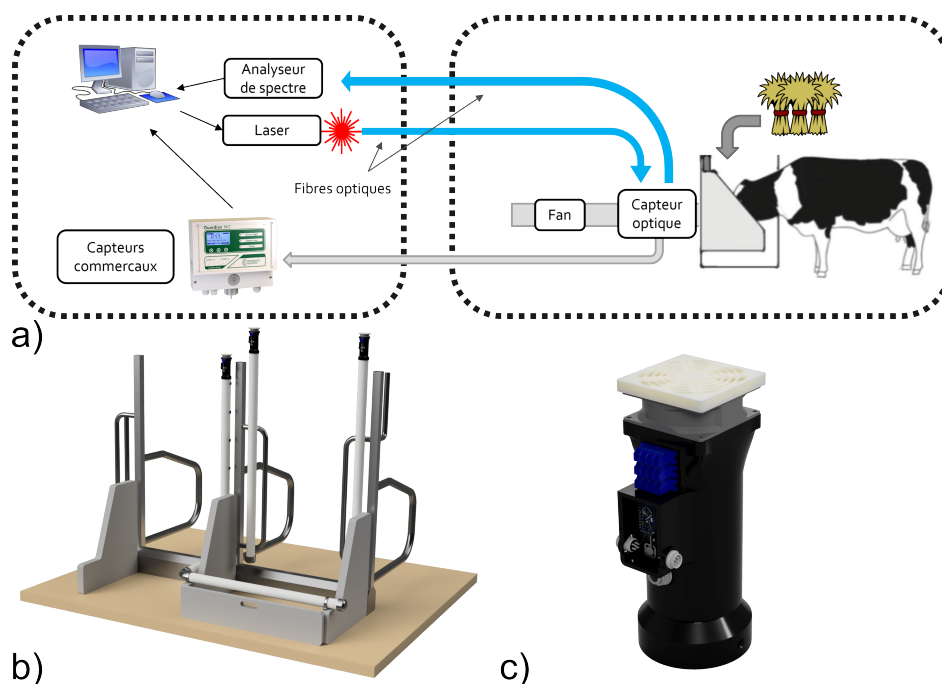


Figure C.1 a) Montage général installé en ferme. b) Rendu 3D de la stalle, incluant les trois tuyaux d'extraction et les 3 capteurs. c) Rendu 3D de l'encapsulation du capteur, incluant un ventilateur ainsi que son contrôleur.

Le système de détection est composé de huit photodiodes connectées en parallèle. Les signaux sont convertis par des amplificateurs transimpédance basés sur un OPA2381 puis amplifiés par des amplificateurs non inverseur utilisant des OPA2384. Les signaux analogiques sont ensuite numérisés par un ADC de type MCP33131-10-E/MS permettant la synchronisation de plusieurs ADC afin d'acquérir simultanément la réponse de plusieurs capteurs.

Les dispositifs ont été fabriqués selon la méthode présentée au Chapitre 5 en matrice de 8 capteurs et fonctionnalisés avec du SU-8, du PDMS, du PEVA et du PEG2000. Les cavités restantes ont été fonctionnalisées avec une redondance de polymères. Les capteurs sont assemblés sur un support en PLA puis l'encapsulation finale est présentée à la Figure C.1c.

Des capteurs commerciaux ont été utilisés comme références, notamment le Guardian pour la mesure du méthane ainsi que le Moologger pour la mesure du méthane et du dioxyde de carbone. Une chambre environnementale hermétique a également été utilisée comme système de référence. Les concentrations de gaz à l'entrée et à la sortie y sont mesurées pendant que la vache est placée à l'intérieur.

Résultats

Les mesures réalisées dans la chambre environnementale sont présentées à la Figure C.2. Dans cette configuration, la concentration de méthane est élevée en raison d'une faible dilution. Les capteurs commerciaux présentent des variations cohérentes avec la référence, ce qui permet de valider le fonctionnement général du système de mesure. Toutefois, les capteurs développés présentent une faible sensibilité ainsi que des oscillations rapides, principalement attribuables à leur proximité avec une source de chaleur et à la sensibilité à la température.

À la suite des mesures en chambre environnementale, les dispositifs ont été installés sur la stalle, comme illustré à la Figure C.1b. La réponse des capteurs sur une période d'une semaine est présentée à la Figure C.3. Dans cette configuration, le signal du Guardian demeure faible tandis que celui du Moologger est fortement bruité en raison des faibles concentrations de méthane. Nos capteurs n'ont pas rapporté de signaux mesurables. Contrairement à la chambre environnementale, le méthane est ici beaucoup plus dilué dans l'air ambiant d'où la difficulté d'effectuer des mesures précises.

Conclusion

Quinze cavités Fabry-Perot ont été installées en ferme afin de réaliser des mesures sur plusieurs jours. Bien que l'ensemble du système et de ses sous-systèmes ait fonctionné correctement, les capteurs développés n'ont pas présenté une sensibilité suffisante pour détecter efficacement le méthane dans cet environnement. Cette limitation est principalement attribuée au choix des polymères ainsi qu'à la forte dilution des gaz dans la stalle, laquelle limite également les performances des capteurs commerciaux Guardian et Moologger. Malgré ces limitations, cette démonstration en environnement réel valide l'intégration du système et situe actuellement la technologie à un niveau de maturité technologique d'environ TRL6.

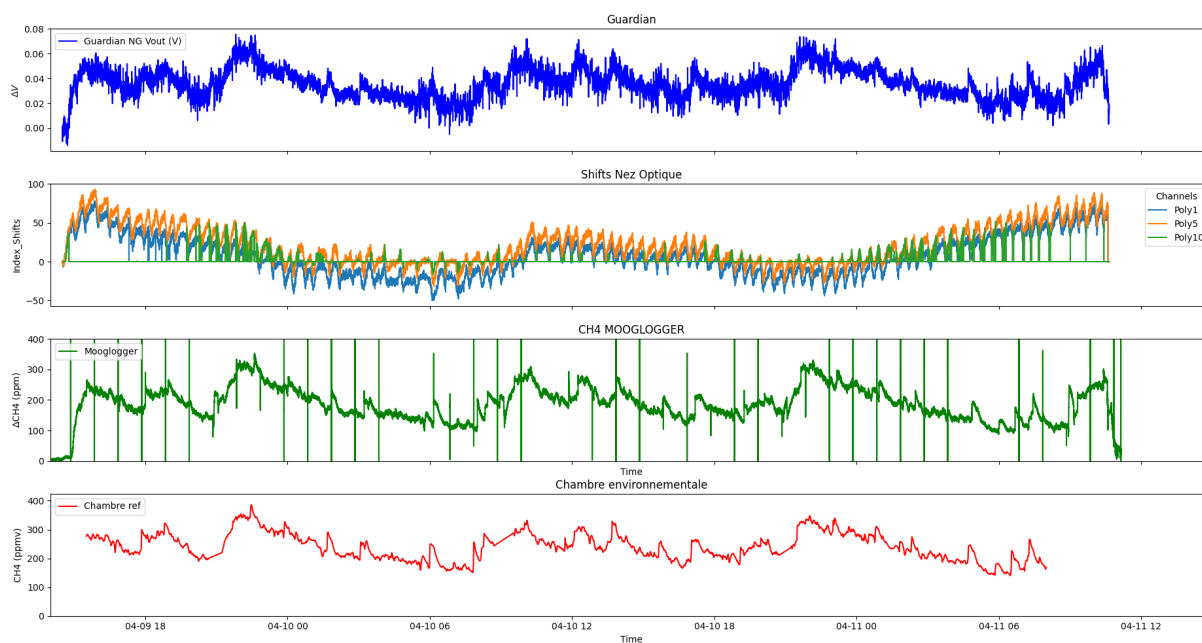


Figure C.2 Mesures en chambre environnementale.

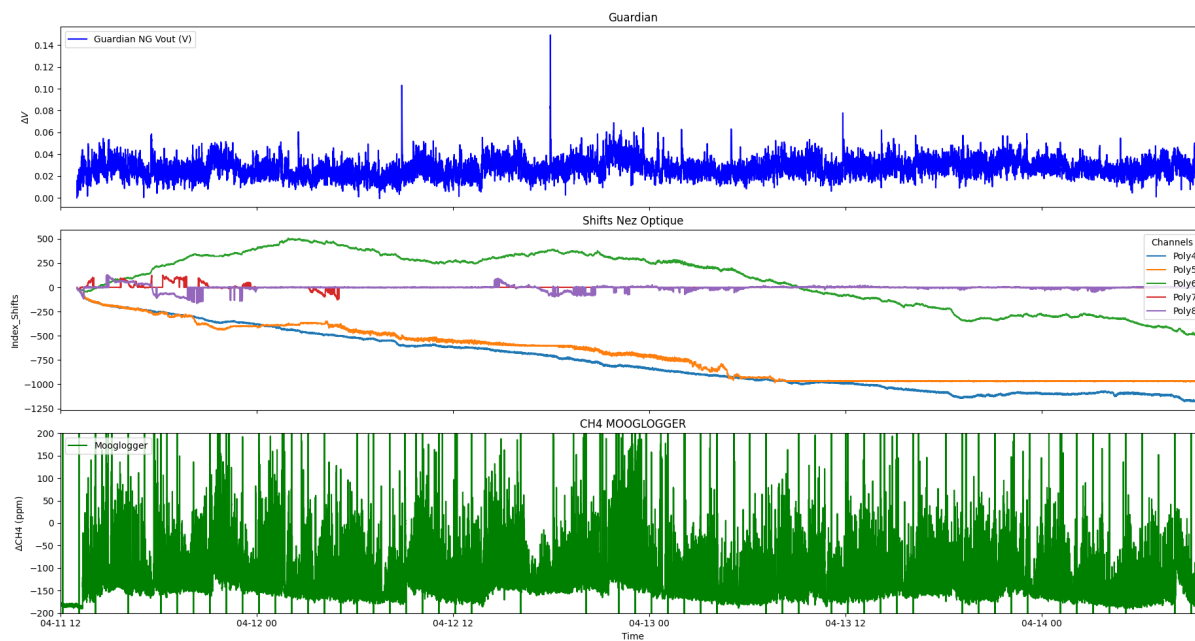


Figure C.3 Mesures en stalle.